

APR 21 49

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGE-
WANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

PROF. DR. LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

DOZ. DR. F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

INHALT

<i>Aus dem (früheren) Institut für experimentelle Physik der Univ. Halle</i>	
Kast, W. (Krefeld), L. Flaschner (Karlsruhe) und E. Winkler (Indian Head, USA), Orientierung und Festigkeit von Zellulosefasern (mit 4 Abb.)	1
<i>Aus dem (früheren) Institut für experimentelle Physik der Univ. Halle</i>	
Kast, W. (Krefeld) und L. Flaschner (Karlsruhe), Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Verhältnisses von kristalliner und amorpher Substanz in Zellulosefasern (mit 3 Abb.)	6
<i>Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel</i>	
Thiele, H. (Kiel), Viskosität und Gelbildung der Graphit-säure (mit 3 Abb.)	15
<i>Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien</i>	
Endell, J. (Braunschweig), Röntgenographischer Nachweis kristalliner Zwischenzustände bei der Bildung von Cristobalit aus Kieselgur beim Erhitzen (mit 2 Abb.)	19
<i>Aus dem Forschungslaboratorium für Elektronenphysik Berlin</i>	
v. Ardenne, M. (Berlin), Über eine neue Einrichtung am Universal-Elektronenmikroskop zur fast vollständigen Vermeidung der thermischen Objektbelastung (mit 12 Abb.)	22
Gruner, E. (Clausthal), Die osmotische und zeolithische Bindung der flüchtigen Phase (mit 5 Abb.)	31
Jøbsen-Marwedel, H. (Gelsenkirchen), Kapillare Hydrodynamik an löslichen Flüssigkeitspaaren als Folge „negativer Grenzflächenspannung“ (mit 9 Abb.)	46
<i>Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik Frankfurt/M.</i>	
H. Schwan (Frankfurt a. M.), Sedimentationsbestimmungen durch elektrische Widerstandsmessung (mit 6 Abb.)	53
Münster, A. (Wiesbaden-Kostheim), Biophysikalische Arbeitstagung in Mosbach vom 5.-8. April 1948 (mit 1 Abb.)	60
Müller, F. H. (Marburg), Bericht über die Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in der britischen Zone e. V. vom 9.-11. September 1948 in Clausthal-Zellerfeld	63
Bücherbesprechungen	65
Referate:	
I. Grenzschichtforschung	66
II. Film- und Fadenforschung	67
III. Kolloidforschung	68
IV. Methoden, Apparate, Analyse	68
VI. Biochemie und Medizin	68
VII. Technik	69

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Breitner, H. J. (Vlotho), Rhythmische Kristallisation beim Gefrieren von Wasser.
 Brintzinger, H., u. B. Hesse (Heidenheim-Brenz), Dialkylaminmethyle, Tetraalkylaminmethyldiamine und Alkyl-oxazolidine als Gelatinehärtungs- und Gerbmittel.
 v. Eichborn (Königstein), Theorie der kapillaren Flüssigkeitsformen und ihrer Randlinien seit 150 Jahren.
 Elsaesser, V. (Dahleberg), Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens.
 Frömel, W. (Freising/Obb.), Die Bodenkörperregel bei Huminsäuren aus Moorböden.
 Gundermann, E. (Borsdorf-Leipzig), Über die Kolloide in technischen Zuckerlösungen.
 Hauser, E. A. (Cambridge USA), Penicillin — ein kolloider Elektrolyt.
 Hoffmann, K. (Frankfurt a. M. - Höchst), Bericht über die diesjährige Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker der britischen Zone vom 1. bis 4. September in Hannover.
 Kalauch, C. (Dresden), Chemisch-physikalische Vorgänge an Grenzflächen.
 Kruse, J. (Hamburg), Methode zur Sichtbarmachung der Vulkanisations-Reaktion im Kautschuk.
 Kutzelnigg, A. (Homburg), Rhythmische Entmischung.
 Lepeschkin, W. W. (Bethesda—Md. USA.), Neue Methoden bei der Untersuchung der Proteine und der Wärmewirkung auf dieselben.

Müller, F. H. (Marburg), Hochmolekulare Thixotropie.
 Müller, F. H. (Marburg), Bericht über die Tagung der Gruppe Kunststoffchemie im Verein Deutscher Chemiker in Leverkusen am 19. Oktober 1948.
 Müller, F. H. (Marburg), Bericht über die 47. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Stuttgart vom 7. bis 10. Oktober 1948.
 Münster, A. (Wiesbaden-Kostheim), Thermodynamik und Statistik hochmolekularer Lösungen. II. Zusammenfassender Bericht.
 Ramsauer, R. (Oldenburg), Physikalische Probleme der Grenzschichttreibung Teil I: Die Zusammenhänge zwischen Reibungswert und Normallast bei der Grenzschichttreibung. Teil II: Energetische Betrachtungen z. Grenzschichttreibung. Teil III: Verschleiß und Grenzschichttreibung.
 Thiele, H. und H. Mieke (Kiel), Über Strukturen in inotropen Gelen.
 Wagenknecht, Fr. (Wiggensbach/Allgäu), Über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischem γ -Eisen (III)-oxyd im hochfrequenten Wechselfeld.
 Weineck, E. (Magdeburg), Aggregation und Desaggregationsvorgänge beim Ultravirus.
 Zahn, H. (Badenweiler), Beitrag zur Stereochemie des Kollagens.
 Zahn, H. (Badenweiler), Zur Elektronenmikroskopie der Naturseide.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Abbildungen können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Jahrgang, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, redaktionelle Mitteilungen, Bücherbesprechungen sind an Herrn **Professor Dr. Lothar Hock, (16) Krodorf bei Gießen** oder **Doz. Dr. F. Horst Müller, Weilburg/Lahn, Limburger Str. 12**, einzusenden.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2**, Fernruf 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Otto Specht, Frankfurt a. M.-Eschersheim, Häberlinstraße 45**, Fernruf 24064 (Postscheck Frankfurt a. M. 58183) zu führen.

Zahlungen für den Verlag **Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.**, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829 oder Postscheck Hessische Bank Frankfurt a. M. 500 zu Gunsten Verlag Dr. Dietrich Steinkopff oder Nassauische Landesbank Höchst-Griesheim Nr. 107879. — Bezieher aus der Ostzone richten ihre Zahlungen an **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-A 53**, Loschwitzer Str. 32, Postscheck Dresden 17417.

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag **Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.** — Lizenz Nr. US-W-2040 — Herausgeber: **Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn** und **Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn** — Auflage 1400 — Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24.— Printed in Germany.

Aus dem (früheren) Institut für experimentelle Physik der Univ. Halle

Orientierung und Festigkeit von Zellulosefasern

Von W. Kast (jetzt Krefeld), L. Flaschner (jetzt Karlsruhe) u. E. Winkler (jetzt Indian Head, USA)

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 3. 11. 1947)

I. Problemstellung

Eine wichtige Voraussetzung für die Brauchbarkeit von Kunstseidefasern ist eine hinreichende spez. Reißfestigkeit, und diese hat ihrerseits eine genügende Ausbildung der Faserstruktur, d. h. der Parallelstellung der Kristalle (Mizellen) zur Faserachse zur Bedingung. Zwar ist die Brauchbarkeit keineswegs allein durch die Reißfestigkeit und diese ebensowenig allein durch die Orientierung gegeben. Wenn aber die Reißfestigkeit schon ungenügend ist, dann ist es auf der Suche nach einem Wege zu ihrer Verbesserung das Gegebene, zunächst einmal nachzuprüfen, ob eine genügende Orientierung und damit die notwendige Voraussetzung für eine hinreichende Festigkeit überhaupt vorliegt. Nachdem uns eine solche Sachlage bei den Fasern aus Kupferseide bekannt wurde, unternahmen wir es daher, zwei Versuchsserien der Bemberg-Forschungsgesellschaft auf den Orientierungsgrad ihrer Fasern hin zu untersuchen. Um einen Vergleich mit Fasern höherer Festigkeit zu haben, dehnten wir die Versuche noch auf zwei Fasererien aus Viskose aus, die die Versuchsfabrik Sydowsaue der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken auf Veranlassung der Bemberg-Forschungsgesellschaft herstellte.

Zur Erzielung der notwendigen Orientierung werden die Fäden beim Spinnen gestreckt. Die als Viskose bezeichnete wässrige Lösung von Zellulosexanthogenat wird durch feine Spinn Düsen gepreßt, der so gebildete Faden in einem sauren Fällbade weitgehend koaguliert und auch schon teilweise regeneriert und dann mittels einer Fadenbremse verstreckt, bevor seine Koagulation und Regeneration in einem zweiten Bade zu Ende geführt wird. Der Verstreckungsgrad kann dabei durch die prozentuale Verlängerung des Fadens gemessen werden. Die Kupferoxyd-ammoniaklösung der Zellulose dagegen, aus der die Kupferseide gesponnen wird, tritt ohne Anwendung besonderen Druckes aus ziemlich weiten Düsen in einen wasserdurch-

strömten Spinntrichter ein, in dem sie nur langsam koaguliert. Dadurch ist es möglich, den langsam austretenden dicken Flüssigkeitszylinder zu äußerst feinen Fäden ausziehen. Der am Trichterende völlig durchkoagulierte sog. Blaufaden wird dann durch Ablenkung vom Wasserstrahl getrennt und zwischen zwei mit verschiedener Geschwindigkeit umlaufenden Rollen nachgestreckt, bevor er mit Säure kupferfrei gemacht wird. Diese Nachstreckung läßt sich wohl ebenfalls in Prozenten angeben, nicht aber die für die Strukturbildung hauptsächlich maßgebende nasse Verstreckung im Spinntrichter.

Hier ist eine quantitative Angabe erst möglich geworden, nachdem Elsaesser¹⁾ bei seinen Versuchen zur quantitativen Erfassung der Mechanik des Streckspinnvorganges der Kupferseide zwischen dem Zustand der Lösung und dem des Koagulates einen ausgezeichneten Zustand aufgefunden hat, in welchem die Struktur der Faser durch Einwirkung der Zugkraft hergestellt wird. Es gelang Elsaesser, die Zugspannung, die in diesem günstigsten Koagulationszustand angreift, aus der am Ende des Spinntrichters ausgeübten Zugspannung über Wassergeschwindigkeit, Fadengeschwindigkeit und Fadenviskosität zu berechnen, und zwar erwies sich die spez. Reißfestigkeit genügend feiner und dadurch homogener Fäden als lineare Funktion dieser im optimalen Zustand wirkenden Zugspannungen und seine Viskosität als nur etwa 30mal größer als die der Lösung. Bei den gebräuchlichen Anordnungen sind dort Zugspannungen bis zu 10^6 dyn/cm² erreichbar. Diese Grenze ist dadurch gegeben, daß infolge der Zwangsläufigkeit der mechanischen Größen im Spinntrichter bei Anwendung höherer Zugspannungen dann in noch wesentlich früheren Zuständen so große spez. Zugkräfte auftreten, daß die Fäden dort reißen. Bevor aber Anordnungen gebaut wurden, die durch Veränderung der Wasserführung

¹⁾ V. Elsaesser in noch unveröffentlichten Berichten der Bemberg Forschungsgesellschaft. Demnächst in dieser Zeitschrift.

die Anwendung höherer Zugspannungen ermöglichen sollten, schien es notwendig, zu prüfen, welche Orientierungen bei den bisherigen Verstreckungen erreicht wurden.

II. Apparatur und Verfahren

Gemessen wurde der durchschnittliche Orientierungsgrad der Fasern in der üblichen Weise durch die Bestimmung der azimutalen Halbbreite (d. h. der Bogenlänge der Sicheln) der Röntgeninterferenz A_0 .

Als Röntgenstrahlquelle diente eine Metall-Röhre mit Cu-Anode der Firma C. H. F. Müller-Hamburg. Sie wurde in einer Einweggleichrichteranlage mit $0,2 \mu\text{F}$ -Oelkondensator bei möglichst niedriger Spannung ($27 \pm 3 \text{ KV}$) und entsprechend hoher Stromstärke (25 mA) betrieben, um die Bremsstrahlung neben der Cu-K-Strahlung möglichst klein zu halten. Von einer Filterung der Strahlung zur Unterdrückung der K β -Linie wurde dagegen im allgemeinen abgesehen.

Es wurde eine zylindrische Kamera mit ebenem Film, Eintrittsblende mit $0,5 \text{ mm}$ Bohrung und allseitig justierbarer Nullstrahlblende benutzt. Die Kamera konnte evakuiert oder mit Gasen gefüllt werden. Als Präparathalter diente ein mit Randrille versehener Messingring, der, von zwei von außen verstellbaren Justierschrauben und einem Federbolzen gehalten, in der Ebene senkrecht zum Röntgenstrahl verschoben werden konnte. Sein Abstand vom Film betrug ca. 70 mm . Damit die Schwärzungen stets im linearen Teil der Schwärzungskurve blieben, wurde die durchstrahlte Substanzmenge einigermaßen konstant gehalten und dazu Faserbündel gleicher Länge und gleichen Gewichtes ($2,15 \text{ mg}$ bei $47,6 \text{ mm}$) auf dem Präparathalter $0,3 \text{ mm}$ breit und straff aufgekittet. Die Belichtungszeit betrug zwei Stunden.

Für die Photometrierung stand ein registrierendes Mikrophotometer nach Moll (Ausführung B der Firma Kipp & Zonen-Delft (Holland) zur Verfügung. Für den Transportschlitten wurde eine Sondervorrichtung zur Halterung und diametralen Photometrierung kreisförmiger Filme unter beliebig einstellbarem Azimutwinkel konstruiert. Es wurden stets zwei diametral gegenüberliegende Quadranten des Filmes unter 20 bis 30 verschiedenen Winkeln durchphotometriert. Dann wurden die Lichtdurchlässigkeiten an den Gipfeln der beiderseitigen A_0 -Reflexe und an einer unbestrahlten Stelle des Filmrandes (Schleier) gemessen

und daraus die Gipfelschwärzungen berechnet. Da der Schwarzschildfaktor der verwendeten doppelschichtigen Agfa-Laue-Filme nur bis zu Schwärzungen von 1,2 oder 1,5 gleich 1 gesetzt werden darf, wurde darauf geachtet, daß diese Schwärzungen nicht überschritten wurden. Auch wäre sonst die Lichtdurchlässigkeit und damit der Galvanometerausschlag zu klein und der Fehler der Schwärzungsmessung zu groß geworden.

Die so bestimmten Gipfelschwärzungen der A_0 -Sicheln wurden dann gegen den Azimutwinkel aufgetragen (Abb. 1). Geringe Unsymmetrien der rechten und linken Sichel rühren von Zentrierfehlern des Filmes her, sind für das Resultat aber ohne Bedeutung. Diese Schwärzungswerte enthalten nun aber

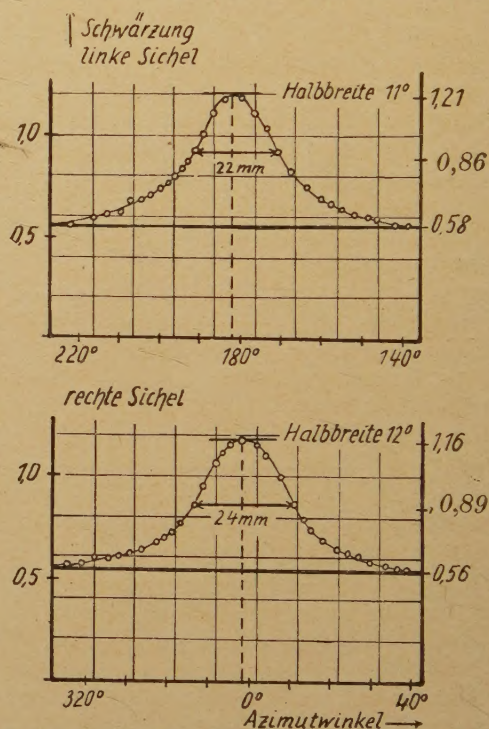


Abb. 1 Azimutaler Verlauf der Gipfelschwärzung der Röntgeninterferenz A_0 (Faser 18026).
Mittelwert der Halbbreite: $11,5^\circ$.

nicht nur die Intensität der interferierenden Strahlung, sondern dazu noch die Intensität der diffusen Streustrahlung, die von der nicht-kristallisierten Substanz der Faser sowie von den Blenden und der Luft- oder Gasfüllung der Kamera herrührt. Wenn die Orientierung nur so gering ist, daß noch eine Anzahl Mizellen quer zur Faser liegt, so wird die interferierende Schwärzung im Zenit (Azimutwinkel $\alpha = 90^\circ$) nicht Null, sondern zeigt dort nur einen Wendepunkt. Ist dagegen die Orientierung soweit fortgeschritten, daß Mizellen mit senkrechter oder nahezu senk-

rechter Lage zur Faserachse nicht mehr vorkommen, so ist die interferierende Intensität in der Umgebung des Zenits gleich Null, und die Kurve der Gesamtschwärzung läuft dann schon bei Azimutwinkeln, die kleiner sind als 90° , horizontal aus. In diesem Falle ist also die Trennung der von den kristallinen Gebieten und der von den amorphen Bestandteilen der Faser und den zusätzlichen Streuquellen herrührenden Streustrahlung durch die horizontale Gerade möglich, die den Berg der Glockenkurve von dem Rechteck des Untergrundes trennt. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß die Voraussetzung dafür bei allen Fasern der vier hier untersuchten Serien erfüllt war, konnten wir die Trennung von Berg und Untergrund im azimutalen Schwärzungsdiagramm und die Bestimmung der Halbbreite des azimutalen Berges als Maß des mittleren Orientierungsgrades in dieser einfachen Weise durchführen. Wir setzen damit allerdings noch voraus, daß die von den amorphen Bereichen der Faser herrührende Streustrahlung über alle Azimute konstant ist. Im anderen Falle würde unsere Methode einen Durchschnittswert der Halbbreite erfassen, der der Orientierung der Mizellen und ihrer Fransengebiete zusammen entspricht.

Für die Messung der radialen Halbbreite (d. h. der Sichelbreite) der Interferenz A_0 , für die der radiale Verlauf der Untergrundschwärzung ermittelt werden muß, mußten wir aber auf das übliche ungenauere Verfahren der Trennung der sich überschneidenden Reflexe A_3 und A_4 zurückgreifen. Doch muß diese Messung bei derselben Faser für alle Azimute zum gleichen Ergebnis führen, so daß ihre Unsicherheit durch Mittelwertbildung über mehrere Azimute ausgeglichen werden kann.

III. Ergebnisse und Diskussion

In den beiden Bemberg-Serien ist die ganze Skala der spez. Zugkräfte von 80 bis $1000 \cdot 10^3$ dyn/cm² verwirklicht, und zwar zum Teil durch Veränderung des Fasertiters (Titerserie), zum anderen Teil durch Variation der Spinnengeschwindigkeit (Streckserie). Die im Betrieb üblichen Nachstreckungen außerhalb des Trichters sind hier weggelassen worden. Bei den von der Versuchsfabrik Sydowa u. e. für Parallelversuche hergestellten Viskosefasern, und zwar ebenfalls einer Serie mit konstantem und einer mit veränderlichem Titer, sind Verstreckungen bis zu 70 bzw. 85 Proz. zur Anwendung gekommen.

Die nachstehenden Tabellen 1 und 2 enthalten die Ergebnisse der Halbbreitenmessungen zusammen mit den wichtigsten Daten der Spinnprozesse und den spez. Trockenfestigkeiten der Fasern.

Tab. 1 Bemberg-Fasern

Nr.	Titer	Spinn- ge- schw. m/min	Zugspan- nung i. optim. Zustd. dyn/cm ²	Trok- kenfe- stgkt. g/100 den	Halbbreite	
					azi- mutal Grad	radial sin ϑ/λ
a) Titerserie						
8	2,22	25	330 10 ³	90	15,5	0,0385
48	1,67	25	380	104	15,0	36
38	1,11	25	480	128	14,0	33
58	0,95	25	525	135	13,7	31
67	0,55	25	740	170	10,5	28
69	0,45	25	825	186	10,0	27
70	0,38	25	980	196	10,3	265
b) Streckserie						
101	2,22	6,5	82 10 ³	92	30,0	0,040
102	2,22	10	126	103	20,8	40
103	2,22	15	188	116	18,7	40
104	2,22	20	250	133	19,8	—
94	2,22	23,3	246	106	17,8	—
95	2,22	25	295	116	17,3	—
96	2,22	30	400	115	14,7	—

Tab. 2 Glanzstoff-Serien

Nr.	Titer	Ver- streckung	Trock. Festgkt.	azim. Halbb.
a) Streckserie mit konstantem Titer				
13023	2,3 den	14,3 %	186 g/100 den	19,5°
24	2,2	28,6	198	14,7
25	2,2	42,9	252	13,3
26	2,2	57,2	310	11,5
27	2,3	71,5	305	12,1
28	2,2	85,8	319	10,8
b) Streckserie mit veränderlichem Titer				
13040	2,9 den	14,3 %	187 g/100 den	18,1°
41	2,6	28,6	196	16,0
45	2,4	42,9	243	13,5
46	2,1	57,2	287	12,3
47	1,9	71,5	302	11,7

Zur graphischen Darstellung der Ergebnisse ist in Abb. 2 zunächst die Zugspannung bzw. Verstreckung als Abszisse gewählt. Man erkennt, daß die Orientierung bei den Bemberg-Serien genau so wie bei den Glanzstoff-Serien gesetzmäßig mit der Zugspannung anwächst. Zugleich wird deutlich, daß die Zugspannung im optimalen Koagulationszustand beim nassen Streckspinnverfahren genau so gut als Maß für die orientierenden Kräfte geeignet ist wie die Angabe der prozentualen Verstreckung beim Viskoseverfahren. Mit 100 dyn/cm² Zugspannung im optimalen Zustand wird bei

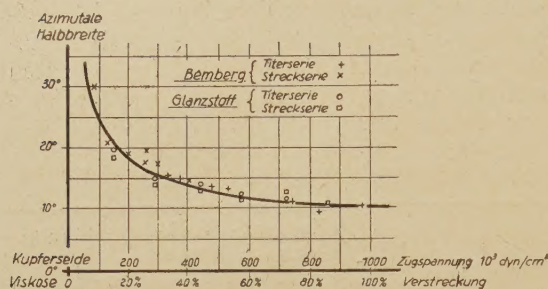


Abb. 2 Azimutale Halbbreite verschiedener Faserserien gegen Zugspannung bzw. Verstreckung beim Spinnen.

den Kupferseiden die gleiche mittlere Orientierung erreicht wie durch 10% Verstreckung der Viskosefasern und so weiter im linearen Verhältnis. In beiden Fällen erreicht die azimutale Halbbreite auch denselben Minimalwert von 10–12°.

Nach dem Bilde eines mizellaren Netzes aus durchgehenden Mizellketten, welche durch querverbindende Mizellen zusammengehalten werden, das Hermans und Kratky²⁾ der theoretischen Erfassung des Orientierungsvorganges bei der Verstreckung von Zellulosefasern mit Erfolg zugrundegelegt haben, bedeutet der maximal erreichbare Orientierungszustand die Grenze, von der ab die Mizellketten nicht mehr, wie anfangs infolge der Ordnung in kleinen Bereichen, als unabhängige Einzelketten behandelt werden können, sondern durch ihre seitlichen Vernetzungen blockiert werden. Von diesem Zustand an ist die weitere Dehnung der Faser nicht mehr mit einer Drehung der Kettenglieder (Mizellen), sondern mit einer Streckung und dadurch teilweisen Kristallisation der bis dahin bloß als „Scharniere“ betrachteten Zwischengebiete oder Fransen verbunden.

Diese Bedeutung ließ sich auch für die hier beobachtete, einer azimutalen Halbbreite von 10–12° entsprechenden maximalen Orientierung nachweisen. In Abb. 3 ist dazu außer der azimutalen Halbbreite der Interferenz A_0 als Maß der Orientierung auch ihre radiale Halbbreite als Maß der Teilchengröße aufgetragen worden, und zwar bezieht sich die Größenbestimmung auf die Ausdehnung der Kristallite in der Senkrechten zu den Zelluloseketten. Beachtet man, daß beide Halbbreiten mit zunehmender Orientierung bzw. Teilchengröße abnehmen, so kann man

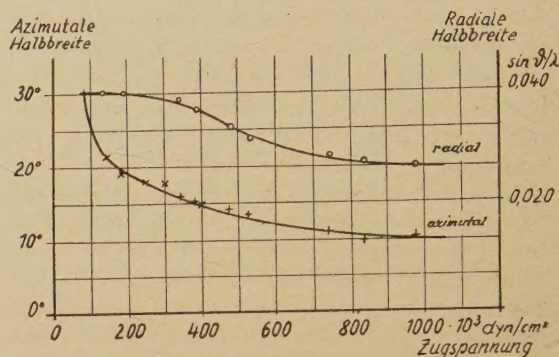


Abb. 3 Verlauf der azimutalen und der radialen Halbbreite bei Bemberg-Fasern mit der Zugspannung

dem Diagramm entnehmen, daß eine Zunahme der Ausdehnung der kristallisierten Gebiete tatsächlich, und zwar erst oberhalb einer Zugspannung von $300 \cdot 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ einsetzt, bei der die Orientierung schon beinahe vollendet ist (azimutale Halbbreite = 15°). Die Verdichtung und teilweise Kristallisation der Zwischengebiete erfolgt also auch hier und im wesentlichen auch erst anschließend an den Orientierungsvorgang, wie die Kratksche Vorstellung es verlangt.

In Abb. 4 ist schließlich der Zusammenhang zwischen der Orientierung und der spez. Trockenfestigkeit dargestellt. Dabei treten zwischen den Bemberg- und den Glanzstoff-Fabrikaten sehr erhebliche Unterschiede auf. Das Auseinanderfallen der beiden Bemberg-Serien bei kleinen Festigkeiten liegt vielleicht noch innerhalb der Fehlergrenzen der Festigkeitsmessungen an Einzelfasern, die Festigkeitsunterschiede zwischen Bemberg- und Glanzstoff-Fasern gleicher Orientierung sind aber sehr auffallend. Liegt doch die Kurve für die Bemberg-Fasern um etwa 80 g/100 den zu kleineren Festigkeiten hin verschoben. Zwar ist, wie oben schon gesagt wurde, die beim Bemberg-Verfahren übliche Nachstreckung des Blaufadens bei diesen Versuchsserien unterblieben, doch kann die damit erfahrungsgemäß verbundene geringe Erhöhung der Festigkeiten dieses Defizit

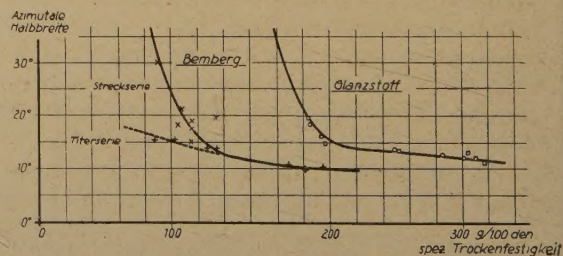


Abb. 4 Azimutale Halbbreite verschiedener Faserserien gegen spez. Trockenfestigkeit

²⁾ P. H. Hermans, O. Kratky u. P. Platzek, Kolloid-Z. 86, 245 (1939); P. H. Hermans, O. Kratky u. R. Treer, Kolloid-Z. 96, 30 (1930). — O. Kratky, Anz. Chem., 53, 159 (1940), zusammenfass. Bericht.

sicher bei weitem nicht decken. Beachtet man weiter, daß beide Kurven durch eine regelrechte Parallelverschiebung in ihrer ganzen Länge ineinander übergeführt werden können, so kommt man in Uebereinstimmung mit dem zu Abb. 2 Gesagten zu der Feststellung, daß die Festigkeitsunterschiede nicht durch einen andersartigen Verlauf des Orientierungsvorganges bedingt sein können. Diese Unterschiede sind vielmehr vorhanden, unabhängig davon, wie weit der Verstreckungsvorgang geführt wird; sie weisen also darauf hin, daß eine wichtige Voraussetzung zur Erzielung genügender Festigkeiten durch die Verstreckung bei Kupferseide von vornherein nicht gegeben ist.

Es ist schon mehrfach darauf hingewiesen worden³⁾, daß eine gute Orientierung wohl eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für eine hohe spez. Reißfestigkeit darstellt. Zweifellos muß vor allem eine Struktur erreicht werden, die eine möglichst große Anzahl von Nebervalenzen zwischen den Zelluloseketten verschiedener Mizellen zur Betätigung kommen läßt; das mizellare Netz muß also eine hinreichende Dichte erhalten. Wir möchten daher schließen, daß die Ausfällung von Kupferseide aus den üblichen Lösungen und in dem üblichen Fällbade nur zu einem lockeren mizellaren Netz führt. Will man also die Kurve für Kupferseide nach rechts verschieben, um sie mit der Kurve für Viskose zur Deckung zu bringen, so muß man Änderungen am Lösungszustand und am Fällvorgang, d. h. also am Chemismus des Kupferseideprozesses, vornehmen.

Es gibt aber noch einen anderen Weg, um zu höheren Festigkeiten zu gelangen, und dieser würde in einer Verlängerung des fast horizontalen Auslaufes der Kurve für die Kupferseiden zu höheren Festigkeiten hin bestehen. Durch die Anwendung höherer Zugspannungen im Trichter ist das nicht zu erreichen und auch Nachstreckungen außerhalb des Trichters bieten keine Aussicht. In beiden Fällen wird die Struktur erfahrungsgemäß verschlechtert und eine Festigkeitssteigerung höchstens unter untragbarer Verminderung der Dehnbarkeit der Fasern erreicht. Man müßte hier schon einen neuartigen Weg gehen und eine homogene Struktur der Fasern über ihren ganzen Querschnitt versuchen.

Es ist klar, daß der Verstreckungsvorgang in den entstehenden Fäden nicht ganz

nach dem von Hermans und Kratky für die Streckung völlig, aber ohne jede Orientierung koagulierter Fäden aufgestellten Schema verlaufen kann. Bei der Kupferseide, deren Verstreckung ja gleichzeitig mit der Fällung erfolgt, kann der Vorgang immer erst nach Maßgabe der erreichten Viskosität und der mit ihr ansteigenden Fähigkeit, Kräfte aufzunehmen, ins Innere der Faser fortschreiten. Gleichzeitig aber werden die äußeren Teile der Fasern dichter und starrer und verhindern so die völlige Verstreckung der inneren Teile. Daran können auch Nachstreckungen nicht mehr viel verbessern, weil sie auf die inneren Teile erst einwirken können, wenn sie die äußeren zerrissen haben. Auf diese Weise muß also die Verstreckung und damit auch die Orientierung und die Verdichtung der Fasern aus Kupferseide im Inneren je tiefer, um so unvollständiger sein. Auf Grund solcher Ueberlegungen finden sich mancherorts bereits Ansätze, die Fasern von Streckseiden zur Vollendung und Homogenisierung ihrer Struktur bezüglich Orientierung und Dichte nach erfolgter Koagulation noch einmal anzulösen und danach erneut zu strecken; die durchaus erfolgversprechend verlaufen zu sein scheinen.

Auch in den entstehenden Viskosefasern besteht ein Koagulationsgefälle. Ihre Streckung aber erfolgt erst, nachdem sie ein saures Fällbad durchlaufen haben, im allgemeinen also schon weitgehend durchkoaguliert sind und dazu bereits einen Mantel aus Regenerat erhalten haben⁴⁾. Dieser Mantel wird nun bevorzugt verstreckt, orientiert und verdichtet und dadurch auch strukturmäßig von dem Kern der Faser diskontinuierlich abgesetzt. Er gleitet dabei wie ein Schlauch über den Faserkern und wirkt so durch die Uebertragung seiner Beschleunigung orientierend und durch seine Faltung unter der Unterdruckwirkung der fortschreitenden Regeneration verdichtend auf diesen ein. Unter Umständen könnte gerade dieser letzte Vorgang dafür verantwortlich sein, daß die Viskosefasern in jedem Orientierungszustand eine höhere Dichte und dadurch auch eine höhere spez. Festigkeit aufweisen als die Fasern der Kupferseide. Dafür muß bei der Viskoseseide aber der Nachteil eines unruhigen Querschnittes in Kauf genommen werden.

Die auf Grund der mitgeteilten Zusammenhänge zwischen Orientierung und Festigkeit bei Kupferseide und bei Viskoseseide ausgesprochene Vermutung, daß Kupferseide

³⁾ G. Krebs, Kolloid-Z. 98, 200 (1942); P. H. Hermans, O. Kratky u. P. Platzek, 1. c.

⁴⁾ H. Schwarz u. H. A. Wannow, Kolloid-Z. 99, 19 (1942).

ein weniger dichtes mizellares Netz besitzt als Viskoseseide, könnte auch so formuliert werden, daß erstere einen geringeren Anteil an kristallisierter Substanz enthält als letztere. Sie wird also der Nachprüfung zugänglich, wenn es gelingt, das Verhältnis von kristalliner zu amorpher Substanz in einer Faser mit genügender Genauigkeit experimentell zu bestimmen. Wir haben daher die Auswertung des Röntgendiagramms einer Faser auf den absoluten Betrag dieses Verhältnisses in Angriff genommen.

IV. Zusammenfassung

1. Es werden Messungen der azimutalen Halbbreite der Röntgeninterferenz A_0 an je zwei Versuchsserien der Bemberg-Forschungsgesellschaft und der Versuchsfabrik Sydowsaue der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken mitgeteilt.

2. Dabei werden die Gesamtbeträge der Gipfelschwärzungen dieser Interferenz gegen den Azimutwinkel aufgetragen und, nachdem festgestellt war, daß die Orientierung in allen Fällen so vollkommen war, daß die Intensität der Interferenz im Zenit gleich Null ist, Untergrund und Interferenz in einfacher Weise durch die horizontale Gerade getrennt, die den Berg der Glockenkurve von dem Rechteck des Untergrundes scheidet.

3. Die aus der Halbbreite des azimutalen Berges gemessene Orientierung zeigt, bei Viskosen gegen die prozentuale Verstreckung, bei Kupferseiden gegen die von Elsaesser eingeführte „Zugspannung im optimalen Koagulationszustand“ aufgetragen, völlig gleichen Verlauf und erreicht in beiden Fällen auch den gleichen Grenzwert.

4. Die Verstreckung verläuft ähnlich dem von Hermans und Kratky aufgestellten Schema. Auch die nach Beendigung der Orientierung infolge der eintretenden Blockierung benachbarter Mizellketten bei weiterer Dehnung zu erwartende Dehnung und teilweise Kristallisation der Zwischenbereiche konnte durch Messung der radialen Halbbreite als Teilchenvergrößerung nachgewiesen werden.

5. Bei gleicher mittlerer Orientierung erweist sich die spez. Trockenfestigkeit der Bemberg-Fasern um etwa 80 g/100 den niedriger als die der Glanzstoff-Fäden. Beide Kurven können durch Parallelverschiebung ineinander übergeführt werden. Im Zusammenhang mit (3) geht daraus hervor, daß bei den Kupferseiden eine wichtige Voraussetzung zur Erzielung hoher Festigkeiten, die in einer genügenden Dichte des mizellaren Netzes zu suchen sein dürfte, von vornherein nicht gegeben ist.

6. Zur Nachprüfung dieser Vermutung sind Versuche zur Bestimmung des prozentualen kristallinen Anteiles in einer Faser aus ihrem Röntgendiagramm in Angriff genommen worden.

Die vorstehende Arbeit wurde im W.-S. 1943/44 und im S.-S. 1944 im Institut für experimentelle Physik der Universität Halle durchgeführt; aus äußeren Gründen konnte ihre Niederschrift aber erst jetzt erfolgen. Dem Direktor der Bemberg-Forschungsgesellschaft, Herrn Dipl.-Ing. V. Elsaesser, möchten wir auch an dieser Stelle für die Bereitstellung des Versuchsmaterials und für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen besonderen Dank sagen.

Aus dem (früheren) Institut für experimentelle Physik der Univ. Halle

Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Verhältnisses von kristalliner und amorpher Substanz in Zellulosefasern ¹⁾

Von W. Kast (jetzt Krefeld) und L. Flaschner (jetzt Karlsruhe)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 3. 11. 1947)

I. Problemstellung

Das wesentliche Kennzeichen der Faserstruktur ist die Ordnung der Kristallite (Mizellen) mit der Moleküllänge parallel zur Faserachse. Der Grad ihrer Vollkommenheit bestimmt weitgehend die spez. Reißfestigkeit der Fasern. Bei Kunstseidefasern wird

diese Orientierung dadurch herbeigeführt, daß sie entweder unmittelbar nach Durchlaufen eines Fällbades (Viskose) oder noch im Fällbade selbst (Kupferseide) verstreckt werden. Krebs²⁾ konnte an den Abschnitten eines der Spinnmaschine entnommenen und danach abgesäuerten Viskosestranges die fortschreitende Orientierung, gemessen nach dem Vorgange von Kratky³⁾, durch

¹⁾ Die dieser Veröffentlichung zugrunde liegende Diss. von L. Flaschner (Karlsruhe 1948, D 90), ist mit den ausführlichen theor. Ableitungen in den Ann. Physik erschienen:

²⁾ G. Krebs, Kolloid-Z., 98, 200 (1942).

³⁾ P. H. Hermans, O. Kratky u. R. Treer, Kolloid-Z., 96, 30 (1941).

die azimutale Breite (Bogenlänge der Sichel) der Röntgeninterferenz A_0 , sowie die gleichzeitig wachsende spez. Reißfestigkeit nachweisen. Er stellte dabei fest, daß die Festigkeit noch weiter ansteigt, nachdem die Orientierung ihren Endwert erreicht hat. Früher schon haben Hermans, Kratky und Mitarbeiter⁴⁾ darauf hingewiesen, daß Fasern mit röntgenmäßig gleich befundener Orientierung unter Umständen sehr verschiedene spez. Reißfestigkeiten aufweisen können. Insbesondere aber lassen das kürzliche vergleichende Untersuchungen von Kast⁵⁾ und Mitarbeitern an je einer Streck- und Titerreihe der Bemberg-Forschungsgesellschaft und der Versuchsfabrik Sydowsaue der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken erkennen. Die Kurven, in denen die Orientierung gegen die Festigkeit aufgetragen ist, liegen für beide Fabrikate längs der Festigkeitsachse um nahezu 80 g/100 den verschoben, und zwar handelt es sich um eine regelrechte Parallelverschiebung über ihre ganze Länge. Das spricht dafür, daß nicht etwa der Orientierungsvorgang in beiden Fällen verschieden verläuft, sondern daß bei den weniger festen Kupferseiden eine wichtige Voraussetzung für die Erzielung hoher Festigkeiten durch die Verstreckung von vornherein nicht gegeben ist. Es wurde vermutet, daß das mizellare Netz der Kupferseide weniger dicht ist, und wir waren darum bemüht, eine Methode zur Messung der Packungsdichte einer Faser zu entwickeln.

Es ist das zweite typische Kennzeichen der Faserstruktur bei hochmolekularen Stoffen, daß neben den kristallisierten Bereichen stets in einem bestimmten Verhältnis auch nicht-kristallisierte Bereiche auftreten. Schon nach der Herstellung der ersten Röntgendiagramme von Zellulosefasern hat man aus der starken, den Kristallinterferenzen überlagerten diffusen Streustrahlung den Schluß gezogen, daß native Zellulose etwa zur Hälfte nicht-kristalline Materie enthält. Im gleichen Sinne deutet Schramek⁶⁾ die pseudostochiometrischen Verhältnisse, die Lieser⁷⁾ bei Reaktionen in Lösungen von Zellulose in Cuoxam und als Xanthogenat gefunden hat, wenn er bezüglich der Reaktionsbereitschaft zwischen Molekülen im lockeren amorphen

und im schwer zugänglichen kristallinen Verband unterscheidet. Schramek vertritt damit die Auffassung, daß die Zellulose in diesen Lösungen nicht bis auf ihre Moleküle, sondern nur bis auf ihre Mizellen dispergiert ist, die nach der neueren Auffassung als „Fransenmizellen“ selbst teils amorphe, teils kristalline Gebilde darstellen.

Der Lösungszustand der Zellulose in den Spinnlösungen bestimmt nun weitgehend den Zusammenhalt der Fasern nach der Wiederausfällung. Wenn die Zellulose in diesen Lösungen in Form von Fransenmizellen vorliegt, was durchaus keinen Widerspruch zu der Feststellung eines molekularen Lösungszustandes durch Staudinger^{8,9)} bedeutet, da diese sich auf sehr viel verdünntere Lösungen bezieht, so können die Mizellen nach der Ausfällung nur durch ihre Fransenbereiche verknüpft sein, nicht aber durch durchgehende Hauptvalenzketten, wie es für native Zellulose wahrscheinlich ist. Dadurch ist der Mechanismus des Zusammenhaltes der Fasern ausschließlich in ihren nicht-kristallinen Gebieten lokalisiert und durch deren Umfang und Dichte entscheidend bestimmt.

Kürzlich haben auch Hermans und Mitarbeiter¹⁰⁾ den Gedanken einer Korrelation zwischen der Dichte und der Kristallinität der Zellulosefasern diskutiert. Sie werten ihre Dichtemessungen aus, indem sie für die kristallisierte Materie in den Mizellkernen mit der Röntgendichte 1,59 g/cm¹⁰), in den nicht-kristallinen Fransengebieten aber mit einer um 5–6% kleineren Dichte rechnen, weil ja allgemein Körper im unterkühlten, glasartigen Zustand (mit wenigen Ausnahmen wie z. B. Wasser) eine geringere Dichte aufweisen als im kristallinen Zustand, und gelangen so zu einer Schätzung von 55–60% kristalliner Substanz in nativen und 20 bis 25% in wiederausgefällten Zellulosefasern. In keiner anderen physikalischen Eigenschaft tritt die Ueberlegenheit der nativen Fasern auch nur annähernd so ausgeprägt in Erscheinung. Dadurch wird die ungünstige Wirkung größerer, nicht-kristalliner Anteile unmittelbar deutlich, und man darf daher erwarten, daß Größe und Güte der kristallinen Anteile mit der Packungsdichte auch die Güte der textilen Eigenschaften der Fasern maßgebend mitbestimmen.

⁴⁾ P. H. Hermans, O. Kratky u. P. Platzeck, Kolloid-Z., 86, 245 (1939).

⁵⁾ W. Kast, L. Flaschner u. E. Winkler, Kolloid-Z. 111, 1 (1948).

⁶⁾ W. Schramek, Der Papierfabrikant, 36, 226 (1938).

⁷⁾ Th. Lieser, Ann. d. Chem., 528, 276 und 532, 95 (1937).

⁸⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges., 70, 2508 (1937).

⁹⁾ H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem., 535, 47 (1938).

¹⁰⁾ P. H. Hermans, J. J. Hermans u. D. Vermaas, Kolloid-Z., 109, 9 (1944).

II. Die Röntgenmethode

1. Uebersicht

Das Röntgenbild einer Faser gibt über den erreichten Orientierungsgrad leicht Auskunft, bei geeigneter Auswertung muß es aber auch möglich sein, ihm das Mengenverhältnis von kristalliner zu amorpher Substanz in der aufgenommenen Faser zu entnehmen und damit ein Maß für ihre Packungsdichte zu gewinnen. Eine solche Methode liegt noch nicht vor.

Die von Kratky und Sekora¹¹⁾ entwickelte Röntgenmethode leistet nur einen Vergleich der kristallinen Anteile zweier Fasern. Sie beruht auf der Ueberlegung, daß die Maßzahl Z für den kristallinen Anteil sowohl der kristallisierten Substanzmenge M_K in der durchstrahlten Gesamtsubstanz M als auch der Intensität der auffallenden Röntgenstrahlung J_0 proportional sein muß:

$$Z \approx \frac{M_K}{M} \cdot J_0.$$

Um dann aus den an verschiedenen Fasern gemessenen Werten $Z_1, Z_2, \dots$ den Schluß

$$Z_1 : Z_2 : \dots = M_{K1} : M_{K2} : \dots$$

ziehen zu können, muß sorgfältig für konstantes M und J_0 gesorgt werden.

Unser Verfahren, welches das Verhältnis von kristalliner zu amorpher Substanz in einer Faser absolut erfassen soll, gründet sich auf die Abtrennung der Untergrundschwärzung von der Gesamtschwärzung im azimutalen Schwärzungsdiagramm der Interferenz A_0 , von der wir¹²⁾ zur Bestimmung der azimutalen Halbbreite und des Orientierungsgrades schon Gebrauch machten. Da bei genügend fortgeschrittener Orientierung die Flanken der Gesamtschwärzung im azimutalen Diagramm horizontal auslaufen, führen wir die Trennung von Reflex und Untergrund in diesen Fällen durch eine Abszissenparallele durch und ordneten den „Berg“ über der Trennungslinie dem kristallinen, die Rechteckfläche darunter dem amorphen Substanzanteil zu. Da beide Schwärzungsanteile (nach Abzug oder Vermeidung der Luftstreuung in der Kamera) von der gleichen Primärstrahlung in der gleichen durchstrahlten Gesamtsubstanzmenge gleichzeitig erzeugt werden, entfällt hier die Bedingung der Konstanzhaltung von M und J_0 . Dafür aber ergibt sich die Aufgabe, die Proportionalitätsfaktoren zwischen den Substanzanteilen und den Schwärzungen

theoretisch zu ermitteln. Für den kristallinen Anteil ist dazu nur eine Erweiterung der bekannten Laueschen Beziehung zwischen der Kristallmenge und der Intensität ihres Debye-Scherrer-Ringes auf kleine, orientierte Kristallite notwendig, für den Zusammenhang zwischen der Untergrundschwärzung und dem amorphen Substanzanteil muß dagegen eine Beziehung erst gefunden werden.

2. Berechnungen

a) Reflex — kristalline Substanz

Die Formel für die in einen gleichförmigen Debye-Ring gestreute Leistung ist bekannt. Bei ihrer Ableitung setzt v. Laue¹³⁾ so große Kristallite voraus, daß die Teilchenkleinheit keine wesentliche Verbreiterung des Ringes verursachen kann. Diese Einschränkung ist jedoch für Zellulose nicht zulässig, vor allem aber haben wir es hier nicht mit ringsherum gleichmäßig geschwärmten Interferenzringen, sondern mit Sicheln zu tun. Infolgedessen war es notwendig, die Ueberlegungen für diesen Fall erneut durchzuführen. Das führte zu folgender Beziehung zwischen der kristallinen Substanzmenge M_K und der Reflexschwärzung S_r :

$$M_K = \frac{1}{q \cdot t \cdot |F|^2} \cdot \frac{1}{L_r \cdot I_0} \cdot \int \int S_r(\varphi, \vartheta) \cos \varphi \cdot d\varphi \cdot d\vartheta.$$

Dabei ist: ϑ der Reflexionswinkel auf dem Film, φ der Breitenwinkel auf der Lagenkugel, α der Azimutwinkel auf dem Film, wobei wegen der Kleinheit von ϑ gilt: $\sin \varphi = \cos \vartheta / 2 \sin \alpha \approx \sin \alpha$.
 $|F|^2$ der Strukturfaktor f. d. A_0 -Reflex (101),

$$L_r = \frac{j_e}{r^2} \cdot \frac{L_0}{\pi \cdot N \sin \vartheta} \quad \text{mit dem}$$

$$\text{Lorentzfaktor } L_0 = \frac{\lambda^3 \cdot N}{(a_1 a_2 a_3) \cdot \sin \vartheta},$$

$$\text{Streufaktor } j_e = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}$$

dem Abstand r des Beobachtungspunktes vom Streuzentrum,

I_0 die Primärintensität der Röntgenstrahlung

t die Belichtungszeit

q eine Konstante für Filmgradation und Photometercharakteristik.

Die kristalline Substanzmenge findet sich also dem Doppelintegral über die Sichelschwärzung nach Reflexionswinkel ϑ (Radius des Ringes) und Breitenwinkel φ (Azimut α des Ringes) proportional, d. h. also dem Gebirge, das man erhält, wenn

¹¹⁾ O. Kratky u. A. Sekora, Kolloid-Z., 108, 169 (1944).

¹²⁾ W. Kast, L. Flaschner u. E. Winkler, 111, 1 (1948).

¹³⁾ M. v. Laue, Röntgenstrahleninterferenzen (Leipzig 1941); Materiewellen und ihre Interferenzen (Leipzig 1944).

man sich die Sichelschwärzung für jeden Punkt ϑ, α auf der Filmebene aufgetragen denkt.

Der Proportionalitätsfaktor wird erst nach der Bildung des Verhältnisses zur amorphen Substanzmenge M_a diskutiert werden, weil sich dabei noch einige Größen wegheben.

b) Untergrund — amorphe Substanz

Zur Beurteilung des Untergrundes müssen zunächst die verschiedenen Streuwirkungen abgeschätzt werden:

An der Comptonstreuung beteiligen sich röntgenamorphe und kristallisierte Substanz. Ihre Intensität nimmt mit steigender Wellenlänge der Strahlung und mit wachsender Ordnungszahl des Stoffes ab und ist vom Streuwinkel abhängig. Für C-, O-, H-Verbindungen wie Zellulose beträgt sie bei Cu-Strahlung und dem Glanzwinkel des A_0 -Reflexes nur etwa 5% der klassischen Streuung und kann daher zunächst außer Betracht bleiben.

Als Effekt der kristallinen Substanz könnte eine Mehrfachstreuung auftreten. Die geringe Bedeutung dieser Erscheinung erhellt aber daraus, daß Erregerintensität und Streuintensität sich stets um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Sie kann also unberücksichtigt bleiben.

Die Temperaturstreuung des kristallinen Anteiles, die durch die Lageschwankungen der Atome im Kristallgitter infolge der Wärmebewegung zustandekommen muß, ist ebenfalls von sehr geringer Größenordnung. Brill und Mitarbeiter¹⁴⁾ berücksichtigen sie nicht einmal bei der Ermittlung der Elektronenverteilung durch Fourieranalyse, obgleich dieses Verfahren viel höhere Ansprüche stellt als das unsrige.

Einen wesentlichen Bestandteil des Untergrundes bildet die Luftstreuung, die auf dem Luftwege des Primärstrahles in der Kamera entsteht. Wie gezeigt werden wird, fällt ihr Anteil am Untergrund bei verschiedenen Präparaten unter Umständen sehr verschieden aus. Voraussetzung für die folgenden Betrachtungen ist daher die Ausschaltung dieser Streuung durch Evakuieren der Kamera.

Eine Möglichkeit, die verbleibende Untergrundschwärzung zu deuten, bietet noch die Betrachtung der Wirkung von Gitterstörungen. Man sieht leicht ein, daß unbesetzte Zellen im Raumgitter, Verschiebungen

der Bausteine und Veränderungen der Netzebenenabstände dem durch den Gitterfaktor ausgewählten Interferenzfleck Energie entziehen und statistisch auf die Umgebung verteilen. Bei dem relativ hohen Betrage der Untergrundschwärzung erscheint es aber als verfehlt, die amorphen Teile als gestörte Gitter zu betrachten; denn dann würde die an der Formel für die Intensität eines Beugungsstrahles anzubringende Korrektur ihren Kern um ein Mehrfaches übertreffen müssen.

Zutreffender dürfte es jedenfalls sein, die Struktur der Fransengebiete einer Flüssigkeitsstruktur gleichzusetzen und die Untergrundstreuung als Flüssigkeitsstreuung zu diskutieren. Wie in einer Flüssigkeit befinden sich hier die benachbarten Moleküle in Entfernungen, die den innermolekularen vergleichbar sind. Das führt zu einer Streukurve, die von außen her nicht monoton ansteigt, sondern nach Erreichung eines breiten Maximums zum Durchstoßpunkt hin wieder abfällt. Gerade dieses Verhalten charakterisiert aber auch die Untergrundstreuung in den Diagrammen der Zellulose.

Die verallgemeinerte Fourieranalyse der Streukurve einer Flüssigkeit ist von Zachariasen und Warren entwickelt worden, eine ausführliche deutsche Darstellung hat¹⁵⁾ Prietzschk gegeben. Danach wird die experimentell gewonnene Streukurve einer Flüssigkeit als modulierte klassische Streukurve aufgetaßt, zu der noch die Comptonstreuung hinzukommt. Aus der aufgeprägten Modulation kann man dann die Wahrscheinlichkeitsfunktion für die Verteilung der Atome um ein beliebig herausgegriffenes Zentrum ermitteln. Bei den komplizierten Molekülen der Zellulose muß nun eine solche Vielheit ähnlicher Entfernungsgruppen auftreten, daß nur flache und breite Abweichungen von der klassischen Kurve auftreten können. Man darf die Amplitude der aufgelagerten Wahrscheinlichkeitsfunktion daher hier dem Betrage nach gering und dem Verlaufe nach innerhalb der Breite $\Delta \delta$ des A_0 -Reflexes konstant annehmen.

Die Intensität des Untergrundes berechnet sich mit dieser Auffassung zu:

$$J_u = J_{kl} + J_{\bar{u}} = J_{kl} \cdot (1 - H) = J_e \cdot Z \cdot \bar{f}^2 \cdot (1 - H)$$

Dabei ist:

- J_{kl} die klassische Streuintensität,
- J_e der Thomsonsche Streufaktor,
- $J_{\bar{u}}$ die überlagerte Streuintensität,
- Z die Gesamtzahl der streuenden Atome,

¹⁴⁾ Brill, Grimm, Hermann u. Peters, Ann. Physik 34, 393 (1939).

¹⁵⁾ A. Prietzschk, Z. Physik, 117, 482 (1941).

$\bar{f}^2 = \frac{\Sigma f n^2}{n}$ der Mittelwert der Atomformfaktor von n streuenden Atomen,
 H die Funktion, die J_u mit der Wahrscheinlichkeitsfunktion der Atomverteilung verbindet.

Da die Wahrscheinlichkeitsfunktion der Atomverteilung in der flüssigkeitsähnlichen Zellulose nicht bekannt ist, muß es vorerst genügen, festzustellen, daß $(1-H)$ den Faktor bedeutet, um den die Untergrundstreuung infolge der inner- und zwischenmolekularen Wechselwirkung von der klassischen Streuung abweicht, und der, wie wir oben schon festgestellt haben, unter dem A_0 -Reflex konstant und nicht sehr viel von 1 verschieden sein dürfte.

Um die Anzahl der „amorphen“ Atome mit dem für die kristalline Substanzmenge M_k gewählten Maße vergleichbar zu machen, fassen wir diese, den Elementarzellen der Kristallite entsprechend, ebenfalls zu Gruppen von 4 Glukoseresten zusammen ($n=44$). Für die amorphe Substanzmenge $M_a = Z/n$ ergibt die Rechnung dann folgende Beziehung zur Untergrundschwärzung S_u :

$$M_a = \frac{1}{2\pi \cdot q \cdot t \cdot \Sigma f n^2 \cdot (1-H) \cdot L_u \cdot J_0} \cdot \int_0^{2\pi} S_u(\alpha) d\alpha$$

mit der Abkürzung $L_u = 2\pi \frac{j_e}{r^2}$.

Die amorphe Substanzmenge ist also dem Integral über die Untergrundschwärzung im azimutalen Diagramm proportional. Dieses aber ist mit dem doppelten Betrage der nach unserer Methode von dem Berg des Reflexes abgetrennten Rechteckfläche identisch.

Der Proportionalitätsfaktor wird anschließend nach der Verhältnisbildung zum kristallinen Anteil M_k diskutiert werden.

Obleich wir bei unserer Auswertung die Untergrundschwärzung über alle Azimute konstant annehmen, behalten wir doch die Integralschreibweise bei, um wenigstens formal der Möglichkeit Rechnung zu tragen, daß eine Ausrichtung zwischen mizellaren Gliedern eventuell eine Anhäufung der Untergrundschwärzung in der Nähe des Aequators verursachen könnte. Wir sind uns also bewußt, daß, obwohl Anzeigen in dieser Richtung bisher nicht bekannt sind, in dem Verfahren, daß die Untergrundschwärzung im ganzen azimutalen Bereich konstant setzt, eine gewisse Vernachlässigung liegen könnte. Die Richtung, in der ein solcher Fehler wir-

ken würde, wäre eine geringe Ueberschätzung des kristallinen Anteiles.

c) Das Verhältnis

Die Division der beiden Gleichungen, die die kristalline und die amorphe Substanzmenge M_k und M_a mit der Schwärzung des Reflexes S_r und der des Untergrundes S_u verbinden, liefert nun das kristalline Verhältnis:

$$V_K = \frac{M_K}{M_a} = \frac{L_u \Sigma f n^2 (1-H)}{L_r |F^2|} \cdot \frac{\int \int S_r(\varphi, \vartheta) \cdot \cos \varphi \cdot d\varphi \cdot d\vartheta}{\int \int S_u(\alpha) \cdot d\alpha}$$

Mit den Abkürzungen

$$L = 2 \frac{L_r}{L_u} = \frac{\lambda^3}{\pi^2 \cdot \sin^2 \vartheta (a_1 a_2 a_3)}, Q = \frac{F^2}{\Sigma f n^2}, x = 1 - H$$

folgt daraus schließlich:

$$V_K = \frac{X}{L \cdot Q} \cdot \frac{\int \int S_r(\varphi, \vartheta) \cdot \cos \varphi \cdot d\varphi \cdot d\vartheta}{\int \int S_u(\alpha) \cdot d\alpha}$$

Das kristalline Verhältnis stellt sich somit dar als Quotient aus einem Meßresultat R und einer Materialkonstanten P . Konstanten des Versuches, wie Präparatgröße oder Röntgenstrahldosis gehen nicht ein.

$$\text{Das Meßresultat } R = \frac{\int \int S_r \cdot \cos \varphi \cdot d\varphi \cdot d\vartheta}{\int \int S_u \cdot d\alpha}$$

ist als Quotient der beiden bereits diskutierten Integrale den Schwärzungskurven zu entnehmen. Der Weg dazu wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

$$\text{Die Materialkonstante } P = \frac{L \cdot Q}{X}$$

enthält die Strukturparameter der kristallisierten ($L \cdot Q$) und der amorphen Zellulose (X). Die Unterlagen für ihre Bestimmung sind, wie gezeigt werden wird, zwar noch nicht in genügender Strenge gegeben, genügen aber wenigstens für eine Eingrenzung des kristallinen Anteiles.

Nach dieser Zerlegung in Meßresultat R und Materialkonstante P gilt für das kristalline Verhältnis:

$$V_K = \frac{M_K}{M_a} = \frac{R}{P}$$

den kristallinen Anteil:

$$A_K = \frac{M_K}{M_a + M_K} = \frac{R}{P + R}$$

3. Auswertungen

a) Meßgrößen

Es sieht zunächst so aus, als ob das Doppelintegral über die Reflexschwärzung so gewonnen werden müßte, daß man in möglichst vielen, für verschiedene Azimute aufgenommenen radialen Schwärzungsdiagrammen (Abb. 1a) die Berge des A_0 -Reflexes und des $A_{3,4}$ -Reflexes voneinander und vom Untergrund abtrennt, ihre Flächen als Funktion des Azimutwinkels aufträgt und den so entstehenden (eigentlich dreidimensionalen) Berg ausmißt. Man überlegt aber leicht, daß dieses aus den radialen Bergen konstruierte azimutale Gebirge ein ähnliches Schaubild geben muß wie unser azimutales Diagramm (Abb. 1b), das nur die Höhen der Berge enthält, wenn sich das Profil des radialen Berges mit dem Azimut nicht ändert. Und die Rechnung ergibt tatsächlich, daß das

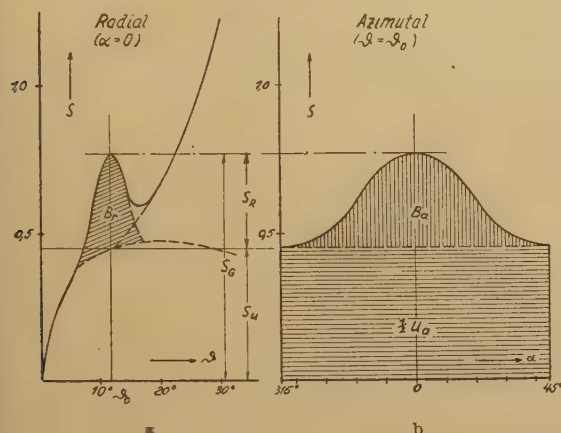


Abb. 1 Radiales und azimutales Schwärzungsdiagramm (Schematisch)

Doppelintegral über die Schwärzung des Reflexes durch das Produkt aus der Fläche B_a des azimutalen Berges und der (vom Azimut unabhängigen) Integralbreite β des radialen Berges dargestellt werden kann. Unter der Integralbreite versteht man dabei den Quotienten aus der Fläche B_r und der Höhe S_r dieses Reflexes. Bei dieser Division einer Fläche und einer Länge geht noch der Arm ρ der Gesamtübersetzung ein, der sich aus dem Verhältnis der Abszissenmaßstäbe von Photometerkurve und Schwärzungskurve (z), dem Uebersetzungsverhältnis des Photometers ($\ddot{u}$) und dem Abstand zwischen Präparat und Film in der Röntgenkamera (r_k) zusammensetzt. Mit der

Integralbreite $\beta = \frac{B_r}{\rho \cdot S_R}$ wobei $\rho = z \cdot \ddot{u} \cdot r_k$ ist,

wird also

$$\int_{\pi} \int_{\Delta\vartheta} S_r(\varphi, \vartheta) \cdot \cos \varphi \cdot d\varphi \cdot d\vartheta = B_a \cdot \beta = \frac{B_a \cdot B_r}{\rho \cdot S_R}.$$

Schreiben wir noch U_a für die Fläche des Untergrundrechteckes im azimutalen Schwärzungsdiagramm, also

$$\int_{\pi} S_u(\alpha) \cdot d\alpha = U_a.$$

so stellt sich das Meßresultat folgendermaßen dar:

$$R = \frac{\int_{\pi} \int_{\Delta\vartheta} S_r \cdot \cos \varphi \cdot d\varphi \cdot d\vartheta}{\int_{\pi} S_u \cdot d\alpha} = \frac{B_a}{U_a} \cdot \frac{B_r}{\rho \cdot S_R} = V_z \cdot \beta.$$

Der erste Faktor stellt den Meßbeitrag des azimutalen Diagrammes dar. Dieses wird erhalten, indem den vom Photometer für verschiedene Azimute gelieferten radialen Schwärzungskurven die Gesamtschwärzungen S_G für die Maxima der A_0 -Reflexe direkt entnommen und gegen den Azimutwinkel aufgetragen werden. Die Trennung von Reflex- und Untergrundschwärzung durch die besprochene Abszissenparallele ermöglicht dann die Berechnung des Verhältnisses der Flächen des Reflexberges B_a und des Untergrundrechteckes U_a , welches wir als

Verhältniszahl $V_z = \frac{B_a}{U_a}$ bezeichnen.

Für die Ermittlung der Integralbreite β des A_0 -Reflexes als Meßbeitrag des radialen Diagramms genügt es, eine Photometerkurve für ein beliebiges Azimut in die Schwärzungskurve umzuzeichnen, um nach Trennung der sich mit ihren Flanken überlagernden Reflexe A_0 und $A_{3,4}$ den radialen Verlauf der Untergrundschwärzung und die Fläche B_r und die Höhe S_r des sich darüber erhebenden Berges des A_0 -Reflexes zu ermitteln. Die Wiederholung dieser Konstruktionen an mehreren Photometerkurven für verschiedene Azimute ist aber nützlich, um angesichts ihrer Unsicherheiten zu einem genügend zuverlässigen Mittelwert für die Integralbreite zu gelangen.

b) Konstanten

Die in das Verhältnis von kristalliner zu amorpher Substanz in den Zellulosefasern eingehende Materialkonstante

$$P = \frac{L \cdot Q}{X} = \frac{C}{X}$$

enthält die Strukturkonstanten der kristal-

lisierten (C) und der amorphen, flüssigkeits-ähnlichen Zellulose (X).

$$L = \frac{\lambda^3}{\pi^2 \cdot \sin^2 \vartheta \cdot (a_1 a_2 a_3)}$$

enthält die Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung, den Glanzwinkel ϑ des A_0 -Reflexes (101) und das Volumen der monoklinen Elementarzelle $(a_1 a_2 a_3) = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$ mit den Achsenlängen a , b und c und dem Winkel β zwischen a und c . Den Elementarkörper von Hydratzellulose hat Andress¹⁶⁾ bestimmt, genaue Daten finden sich bei Sauter¹⁷⁾.

$$Q = \frac{|F|^2}{\sum f n^2}$$

umfaßt den Strukturfaktor $|F|^2$ der Kristallfläche 101 und die Summe $\sum f n^2$ der Quadrate der Atomformfaktoren der 24 C- und 20 O-Atome in der Elementarzelle. Die Berechnung des Strukturfaktors setzt ein vollständiges Kristallmodell voraus, in dem die Lage jedes einzelnen Atomes festgelegt ist. Ein solches Kristallmodell hat Andress¹⁶⁾ schon 1929 angegeben. Wir benutzen es für unsere Ueberschlagsrechnung, wenn auch das von ihm benutzte Molekülmodell nicht mehr ganz den heutigen Auffassungen entspricht.

$$X = (1 - H)$$

enthält die Wahrscheinlichkeitsfunktion für die Atomverteilung in der amorphen, flüssigkeitsähnlichen Zellulose bezüglich eines beliebig herausgegriffenen Zentrums, die für jeden Glanzwinkel das Verhältnis der tatsächlichen zur klassischen Streuung bestimmt. Wie oben schon ausgeführt wurde, ist diese noch nicht bekannt, doch kann der Wert von X wenigstens eingegrenzt werden. Seine experimentelle Ermittlung wäre dadurch möglich, daß man die Intensitätskurve des Untergrundes bis zu möglichst hohen Werten von $\sin d/\lambda$ hin verfolgt. Nach Angleich der experimentellen Streukurve an die aus klassischer und Comptonscher Streuung berechnete Kurve könnte man dann das Verhältnis $X = J_u/J_{kl}$ für den Glanzwinkel des A_0 -Reflexes unmittelbar ablesen.

III. Vorläufige Ergebnisse

1. Verhältniszahl V_x

In den azimutalen Schwärzungsdiagrammen zweier Streckserien der Versuchsfabrik Sydowsaue der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken (Tabelle 1), die mit Luft gefüllter Kamera und mit der ungefilterten Strahlung einer Cu-Antikathode aufgenommen waren,

¹⁶⁾ K. R. Andress, Z. physik. Chem., B 4, 190 (1929).

¹⁷⁾ E. Sauter, Z. physik. Chem., B 43, 294 (1939).

wurden die Verhältniszahlen B_a/U_a ermittelt und gegen die beim Spinnen stattgehabte Verstreckung aufgetragen (Abb. 2).

Tabelle 1 Glanzstoff-Versuchs-Fasern

Nr.	Titer	Verstreckung	spez. Reißfestigkeit	Verhältniszahl
Serie A				
130 23	2,2 den	14,3%	186 g/100 den	0,13
24	2,2	28,6	198	0,13
25	2,2	42,9	252	0,18
26	2,2	57,2	310	0,17
27	2,3	71,5	305	0,21
Serie B				
130 40	2,9 den	14,3%	187 g/100 den	0,115
41	2,6	28,6	196	0,12
45	2,4	42,9	243	0,14
46	2,1	57,2	287	0,195
47	1,9	71,5	302	0,24

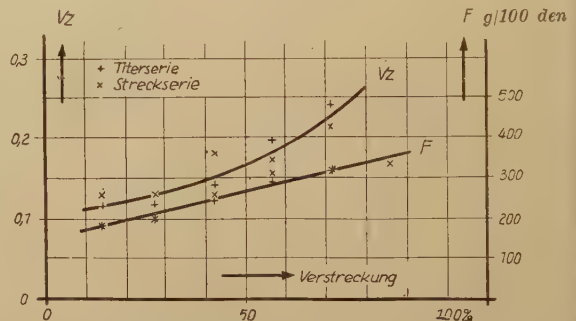


Abb. 2 Verhältniszahl und Festigkeit von Glanzstoff-Fasern gegen die Verstreckung beim Spinnprozeß

In dasselbe Diagramm wurden auch die spez. Trockenfestigkeiten mit aufgenommen. Es zeigt sich, daß die Festigkeiten etwa linear, die Verhältniszahlen noch stärker mit der Verstreckung ansteigen. Berücksichtigt man nun, daß die Untergrundflächen hier die Luftstreuung mitenthalten und daß diese durch sorgfältige Einhaltung derselben Bedingungen auf allen Aufnahmen möglichst konstant gehalten wurde, so überlegt man leicht, daß die Verhältniszahlen sämtlich zu klein bestimmt sind und das verhältnismäßig um so mehr, je größer ihr Betrag ist. Der auftretende Anstieg der Verhältniszahlen mit wachsender Verstreckung ist also sicher reell und würde bei Berücksichtigung der Luftstreuung noch ausgeprägter herauskommen.

Für die weitere Auswertung der Aufnahmen fehlen jedoch noch die Integralbreiten der Reflexe. Man kann aber leicht die auftretenden Möglichkeiten übersehen.

Sind die Integralbreiten in den Serien konstant, so stellt der Anstieg der Verhältniszahlen zugleich den Anstieg des kristallinen Verhältnisses dar. Kratky¹⁸⁾ konnte jedoch

¹⁸⁾ O. Kratky u. A. Sekora, l. c.

bei seinen vergleichenden Messungen keine Zunahme des kristallinen Verhältnisses durch Strecken beobachten, jedenfalls nicht im Verhältnis 1:2, in dem hier die Verhältniszahlen ansteigen, und das sich unter Berücksichtigung der Luftstreuung noch auf 1:3 erhöhen könnte. Damit gewinnt die andere Möglichkeit, daß die Integralbreiten innerhalb der Serien abnehmen, und zwar so, daß das durch das Produkt aus Verhältniszahl und Integralbreite gegebene kristalline Verhältnis unverändert bleibt oder nur wenig zunimmt, an Wahrscheinlichkeit. Danach würde die Verstreckung also mit einer Zunahme der Schärfe der Reflexe verbunden sein, und das wäre bei unveränderter Gesamtmenge der kristallinen Substanz nur dadurch möglich, daß die größeren Kristallite sich auf Kosten der kleineren weiter vergrößern oder daß die Vollkommenheit der Kristallite zunimmt, indem Gitterstörungen ausgeglichen werden.

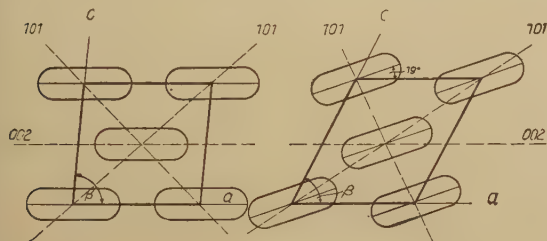


Abb. 3

Der theoretisch denkbare dritte Fall, daß die Integralbreiten innerhalb der Serien zunehmen, ist dagegen völlig unwahrscheinlich. Danach würde das kristalline Verhältnis mit der Verstreckung noch stärker anwachsen als die Verhältniszahl. Es würden aber sehr schlechte Kristallite entstehen müssen, um mit ihren Störungen die normale Abnahme der Integralbreite mit wachsender Kristallitgröße überzukompensieren.

Abgesehen von dem Fehlen von Meßwerten der Integralbreiten müssen einer endgültigen Diskussion dieser Zusammenhänge natürlich Röntgenaufnahmen zugrundegelegt werden, die in einer evakuierten Kamera mit monochromatischer Strahlung aufgenommen worden sind. Doch führten äußere Verhältnisse zu einem Abbruch der Versuche, bevor diese Bedingungen erfüllt werden konnten.

Nur von einer Versuchsfaser der Bemberg-Forschungsgesellschaft (Tabelle 2) liegen Aufnahmen mit luftgefüllter und mit evakuierter Kamera und auch mit gefilterter Cu-Strahlung vor. Tabelle 3 zeigt die Gegenüberstellung der Ergebnisse dieser verschiedenen Aufnahmen an derselben Faser.

Tabelle 2 Bemberg-Versuchs-Faser

Nr.	Titer den	Spinn- geschw. m/m in.	Zugspan- nung ¹⁹⁾ i. optim. Zstd. dyn/cm ²	spezifische Trock. Festig- keit g/100 den
K 48	1,67	25	380 · 10 ³	104

Tabelle 3 Aufnahmen von K 48 unter
verschied. Bedingungen

Aufnahme- bedingungen	azimuta- ler Berg	Unter- grund- rechteck	Luft- Streuung	Verhält- niszahl
Luft	42,0	141	?	(0,30)
Vakuum	71,0	162	0	0,44
Luftauf- nahme an- geglichen	71,0	(238) 162	76	0,44
Vakuum und gefilterte Strahlung	57,3	132	0	0,43

Die vorliegende monochromatische Vakuumaufnahme der Bemberg-Faser K 48 läßt nun auch eine Bestimmung der Integralbreite des A₀-Reflexes zu. Aus der

Reflexfläche im radialen Diagramm $B_r = 64,5 \text{ cm}^2$,
ihrer Höhe $S_R = 12,9 \text{ cm}^2$
sowie der Armlänge der Gesamtüber-
setzung $\rho = z \cdot u \cdot r_k = 2,5 \cdot 4,0 \cdot 6,9$,
also $\rho = 69,0 \text{ cm}$

folgt für die Integralbreite $\beta = \frac{B_r}{\rho \cdot S_R} = 7,25 \cdot 10^{-2}$

Die Reflexfläche im azimutalen Diagramm maß 57,3 cm², das Untergrundrechteck 132 cm². An letzterem wären noch zwei Korrekturen anzubringen für die zusätzliche Streuung der Gasreste und der Blenden in der Kamera und für die Streuung der Wassermoleküle des Feuchtigkeitsgehaltes in der Faser. Wir sehen von einer Absetzung dieser Beträge, die zusammen etwa 20% ausmachen würden, jedoch ab, um der möglichen Erhebung des Untergrundes unter dem azimutalen Reflexberg Rechnung zu tragen. So ergibt sich die

$$\text{Verhältniszahl } V_z = \frac{B_a}{U_a} = \frac{57,3}{132} = 0,43.$$

Das Produkt beider Größen liefert dann für die Bemberg-Faser K 48 das

$$\text{Meßresultat } R = \beta \cdot V_z = 7,2 \cdot 10^{-2} \cdot 0,43 = 3 \cdot 10^{-2}.$$

¹⁹⁾ siehe dazu W. Kast, L. Flaschner u. E. Winkler, 111, 1 (1948).

Nun bleibt noch die Bestimmung der in unsere Rechnung eingehenden Materialkonstanten P der Hydratzellulose übrig. Wir entnehmen die Abmessungen des Elementarkörpers der Literatur²⁰⁾ (Andress-Meyer-Marksches Modell):

$$a = 8,14 \text{ \AA}; b = 10,3 \text{ \AA}; c = 9,14 \text{ \AA}; \beta = 62^\circ.$$

Daraus berechnet sich das Volumen der Elementarzelle zu

$$(a_1, a_2, a_3) = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta = 675 \text{ \AA}^3.$$

Mit den Werten

$$\lambda = 1,54 \text{ \AA}; \vartheta = 12,1^\circ; \sin \vartheta = 0,21$$

für die Wellenlänge der verwendeten Cu-K α -Strahlung und den zugehörigen Reflexionswinkel des A₀-Reflexes folgt so für die Konstante

$$L_{\text{Hydratzellulose}} = \frac{\lambda^3}{\pi^2 \cdot \sin^2 \vartheta \cdot (a_1, a_2, a_3)} = 1,25 \cdot 10^{-2}$$

Den Strukturfaktor der Fläche 101 gibt Andress seinem Kristallmodell entsprechend

$$\text{mit } |F|^2 = 4160 \text{ an. } \Sigma f n^2 = 2144$$

berechnet sich ebenso unter Einsetzung der Atomformfaktoren 6 und 8 bzw. für die 24 Kohlenstoff- und 20 Sauerstoffatome ohne Berücksichtigung ihrer Abhängigkeit vom Streuwinkel und unter Weglassung der Wasserstoffatome. Damit wird

$$Q_{\text{Hydratzellulose}} = \frac{4160}{2144} = 1,93 \approx 2,0.$$

Bei der Unsicherheit des Kristallmodells und infolgedessen auch des Strukturfaktors hat es keinen Sinn, genauer zu rechnen. So erhalten wir dann für die Strukturkonstante

$$C_{\text{Hydratzellulose}} = L \cdot Q = 2,5 \cdot 10^{-2}.$$

Unsicherer noch ist die Größe (1-H), die das Streuvermögen der als flüssigkeitsähnlich betrachteten Zellulose in den Fransengebieten darstellt. Sie wäre als das Verhältnis der experimentell bestimmten zur klassisch berechneten Flüssigkeitsstreuung zu ermitteln. Orientierende Versuche führten auf

$$X_{\text{Hydratzellulose}} = (1 - H) = 0,5 \pm 0,2,$$

was durchaus vernünftig erscheint, weil wir uns beim Streuwinkel 6° , dem ein Netzebenenabstand von $7,5 \text{ \AA}$ entsprechen würde, noch außerhalb des Maximums der Flüssigkeitsstreuung befinden, das erfahrungsgemäß erst in der Gegend der van der Waalschen Bindungsabstände von etwa $4 \text{ \AA}$ liegt. So ergibt sich schließlich die

$$\text{Materialkonstante } P_{\text{Hydratzellulose}} = \frac{C}{X} = 5 \cdot 10^{-2}$$

Die Zusammenfassung des Meßresultates $R = 3 \cdot 10^{-2}$ und der Materialkonstanten $P = 5 \cdot 10^{-2}$ führt nun zu folgendem Ergebnis für die Bemberg-Faser K 48:

$$\text{kristallines Verhältnis } V_k = \frac{R}{P} = 0,6 \pm 0,3,$$

$$\text{kristalliner Anteil } A_k = \frac{R}{P+R} = (35 \pm 12) \%.$$

Der so bestimmte kristalline Anteil fällt mit seiner unteren Grenze (23%) noch mit dem von Hermans angegebenen Ueberschlagswert von 20—25% für Kunstseiden zusammen, so daß unsere erste überschlägige absolute Röntgenmessung wenigstens größenordnungsmäßig richtige Beträge liefern dürfte. Vielmehr ist bei den noch vorhandenen Unsicherheiten bezüglich des Streufaktors der kristallinen Mizellen [F^2] und erst recht desjenigen der als flüssigkeitsähnlich betrachteten Fransen $\Sigma f n^2$ (1-H) im Augenblick auch nicht zu erwarten. Die nächste Aufgabe wird es daher sein, für diese beiden Konstanten sicheres Zahlenmaterial beizubringen.

IV. Zusammenfassung

1. Es wird eine Methode entwickelt, um das Mengenverhältnis von kristalliner und amorpher Substanz in einer Zellulosefaser aus ihrem Röntgendiagramm zu ermitteln.
2. Als Grundlage dieses Verfahrens dient der Vergleich der Schwärzungen der Interferenz A₀ und des darunter liegenden Untergrundes sowie die Berechnung der Proportionalitätsfaktoren zwischen den Schwärzungen und den sie erzeugenden kristallinen bzw. amorphen Substanzmengen. Dazu wird die Streuung der nicht-kristallinen Anteile als Flüssigkeitsstreuung behandelt.
3. Das Mengenverhältnis von kristalliner und amorpher Substanz findet sich dem Verhältnis von Berg und Untergrund im azimutalen Schwärzungsdiagramm und der Integralbreite des Reflexes im radialen Diagramm proportional. Die eingehende Materialkonstante enthält die Strukturparameter der kristallinen und der nicht-kristallinen Zellulose, die ausführlich diskutiert werden. Bezüglich des Streufaktors der amorphen, einer unterkühlten Flüssigkeit ähnlich betrachteten Substanz besteht zurzeit noch eine größere Unsicherheit.
4. Mit diesen Einschränkungen wird der kristalline Anteil einer Zellulosefaser erst-

malig absolut bestimmt und zu $(35 \pm 12)\%$ gefunden. **V. Nachtrag**

Die Arbeit mußte aus äußeren Gründen mit diesem spärlichen experimentellen Material abgebrochen werden, das im Wintersemester 1944/45 im Institut für experimentelle Physik der Universität Halle beigebracht wurde. Der theoretische Teil wurde im Sommer 1945 im Exilort des Institutes, Nieder-Roden/Hessen, ausgearbeitet.

Nach freundlicher brieflicher Mitteilung vom Mai 1948 kommt Hermans nach noch unveröffentlichten Messungen von Dichten, Adsorptionswärmen u. Doppelbrechungen sowie nach vergleichenden Röntgenaufnahmen jetzt auf die Mittelwerte $(70 \pm 2)\%$ für native und $(39 \pm 3)\%$ für wiederausgefällte Zellulosen. Hiermit steht unser Absolutwert von $(35 \pm 12)\%$ für den kristallinen Anteil einer Kunstfaser in bester Uebereinstimmung.

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel

Viskosität und Gelbildung der Graphitsäure

Von Heinrich Thiele (Kiel)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Juli 1947)

Die Fähigkeit, Gallerten zu bilden, ist gewissen Kolloiden zu eigen, welche heteropolar gebaut sein müssen. Quellbarkeit allein genügt nicht. Der Ionenladung kommt eine grundlegende Bedeutung zu.

Da die Graphitsäure ein Kolloidion bildet¹⁾, mußte sie auch zur Gallertbildung fähig sein. Dies ist der Fall und wäre nicht weiter erwähnenswert²⁾, wenn nicht ihre im Vergleich zu anderen Kolloiden ausgeprägte Anisodiametrie der Lamellen zu einigen auffälligen Erscheinungen führte.

Graphitsäure kann in ihrer eigentümlichen Stellung eines Zwischengliedes zwischen den anorganischen, polymeren Oxyden oder Säuren vom Zinn und Silicium einerseits und der Huminsäure, den polymeren Kohlehydraten und auch einigen Proteinen andererseits³⁾, einmal als Oxydhydrat oder Hydroxyd des schwarzen Kohlenstoffs und dann als oxydiertes Kohlehydrat aufgefaßt werden. Daher vermehrt sie nicht nur die große Zahl der organischen Verbindungen um eine weitere.

Graphitsäure besteht aus den Wabenebenen der C_6 -Ringe, die durch Schichten von OH-Gruppen besetzt sind⁴⁾, deren Vorliegen nun mehrfach gesichert ist. Von diesen können H-Atome dissoziieren und durch andere Kationen ersetzt werden — also Salze der Graphitsäure sich bilden⁵⁾. Dies hat Hamdi⁶⁾ an vergleichenden Untersuchungen mit Zellulose und Huminsäure wieder bestätigt und

Stach⁷⁾ zur Erforschung der Eigentümlichkeit bestimmter Kohlevorkommen erfolgreich ausgebaut.

Die Sole wurden auf folgende Weise erhalten: Reiner oder zuvor gereinigter Graphit von bestimmter Korngröße wurde durch Oxydation mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorat in Graphitsäure umgewandelt, diese durch langdauerndes, wiederholtes Dekantieren und Schlämmen von wasserlöslichen Beimengungen befreit, durch Schütteln ohne Zusatz zu einem Sol peptisiert, von nicht-peptisierten Anteilen durch Filtration getrennt und schließlich durch Schnelldialyse geprüft.

In der Wärme bei 40° wird das Herauslösen der Begleitstoffe beschleunigt, ohne daß dabei eine Zersetzung der Graphitsäure eintritt. Ist im ablaufenden Wasser keine Säure mehr nachweisbar, ändert sich beim Dialysieren in der Wärme die p_H des Außenwassers und die Leitfähigkeit nicht mehr, dann gilt das fast klare, schwach gelbliche Sol als verwendbar.

Geringe Mengen nicht peptisierter Substanz entfernt man durch Filtration aus dem Sol. Papierfilter sind ungünstig, weil sie meist alle Graphitsäure zurückhalten. Am besten eignet sich Rohseide mit einer Maschenweite von 75μ oder solche für Planktonnetze mit 56 Fäden auf das Zentimeter in mehrfachen Lagen. Je größer die Lamellen und je konzentrierter die Sole sind, desto schwieriger lassen sie sich filtrieren. Konzentriertere Sole gehen nicht mehr durch die Filterporen, selbst durch solche gröberer Glasfrittenfilter nicht. Man muß unter $0,5\%$ bleiben und wenn erforderlich nachher durch

¹⁾ H. Thiele, Z. anorg. Chem. **190**, 145 (1930.)

²⁾ H. Thiele, Nature, **138**, 688 (1936.)

³⁾ D. M. Wrinch u. D. Jordan-Loyd. Nature **138**, 607 758 (1936).

⁴⁾ H. Thiele, Kolloid-Z. **56**, 129 (1931.)

⁵⁾ H. Thiele, Kolloid-Z. **80**, 1 (1937.)

⁶⁾ H. Hamdi, Kolloid-Beih. **54**, 554 (1943.)

⁷⁾ H. Stach, Z. angew. Chem. **44**, 118 (1930) u. D. Geol. Ges. 1943.

Eindampfen im Vakuum konzentrieren. Sole über 0,5% kann man auch aus fester, laminariformer Graphitsäure nicht erhalten, weil die Lamellen sich gegenseitig zu sehr behindern. Der Betrag über 0,5% verbleibt als ungelöster Rest im Bodenkörper. So dargestellte Sole sind fast klar, in zentimeterdicker Schicht durchsichtig, schwach opaleszent, von hellgelber Farbe, hochviskos, schlieren wie Seifensole und halten sich im Dunklen, kühl in völlig verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, viele Jahre fast unverändert. Im Licht ändern sie ihre Farbe nach braun bis dunkelbraun, riechen schwach nach Kohle und zeigen eine starke Anisodiametrie. Sie schäumen nur beim Eindampfen im Vakuum, wenn sich Häute bilden können gemäß der Theorie von Ostwald.

Die Wesenszüge bestimmen das gesamte kolloidchemische Verhalten als das einer hydrophilen, quellbaren anionischen Mizelle. Eine Trennung in Neutralteil und aufladenden ionogenen Komplex kommt wegen der absoluten Unlöslichkeit außer Betracht. Es sind vielmehr ionogene Gruppen am unlöslichen Komplex gebunden.

Viskosität

Um die Sole näher kennenzulernen, wurde zunächst die Viskosität im Ostwald-Viskosimeter gemessen im Thermostaten bei 20,5° geeicht mit Wasser, Auslaufzeiten 5 und 15 Sekunden. Die Messungen wurden so oft wiederholt, bis die Werte konstant blieben.

Sie ergaben, daß schon geringe Mengen von Graphitsäure — etwa 0,006% — die relative Viskosität des Wassers von 1 auf 1,1 erhöhen.

Die Viskosität hängt stark von der Konzentration ab, und zwar nicht linear.

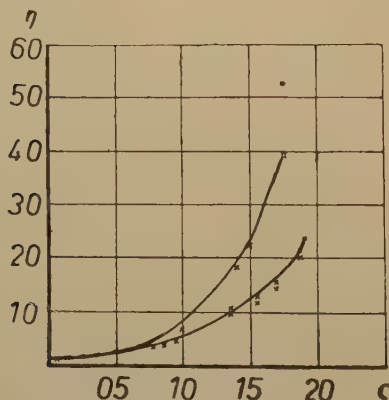


Abb. 1 Viskosität und Konzentration
 η als relative Viskosität, c in $10^{-2} \%$

Die Konzentration c ist in $10^{-2} \%$ angegeben, die relative Viskosität η als Verhältnis der Ausflußzeiten. Der über den Kurven gelegene Punkt ist der Wert aus einer Messung nach Hinzufügen von wenig Lithiumhydroxyd.

Der nichtlineare Verlauf der Kurven ist spezifisch für strukturviskose Molekülkolloide und bekannt bei den polymeren Kohlehydraten, Proteinen und Polystyrolen.

Die bei kleinen Konzentrationen recht hohe Viskosität fällt auf. Graphitsäure gehört zu den hochviskosen Solen. Es genügt ein Hundertstel der Konzentration von Gelatine, um eine gleich große Viskosität zu bewirken. Ein Sol mit 1% Graphitsäure fließt beim Umwenden nicht mehr aus dem Glas. Im übrigen ähneln die Kurven der Viskosität in ihrem Verlauf den an Proteinen erhaltenen, nur erreichen die Eiweißlösungen erst bei höheren Konzentrationen dieselbe Viskosität.

Graphitsäure kann hochviskose Sole, mizellare Lösungen bilden. Demgegenüber verhalten sich Suspensionen von Graphitsäure normal wie andere Suspensionskolloide. Ihre viel geringere Viskosität steigt linear mit der Konzentration an.

Es war denkbar, daß eine einfache Beziehung zwischen der Korngröße oder Flächengröße der Lamellen und der Viskosität zu finden sein konnte. Um dies zu untersuchen, wurde reiner gutkristalliner, natürlicher Graphit durch Absieben in Fraktionen zerlegt, unter möglichst gleichartigen Bedingungen, in Graphitsäure überführt, diese gereinigt und zum Sol peptisiert. Zwei Proben wurden nicht fraktioniert — diese sind mit G_1 und G_2 bezeichnet. Die erhaltenen Sole tragen Zahlen I bis V und enthalten Korngrößen von 1,8 mm, 1,4 mm, 1,1 mm, 0,6 mm und 0,5 mm.

Alle Werte der relativen Viskosität wurden wie zuvor so oft hintereinander gemessen, bis sie auf 0,1 Centipoise konstant blieben. Nach langer Zeit — mehreren Jahren — wurden sie nachgeprüft. Die Punkte lagen im wesentlichen unverändert.

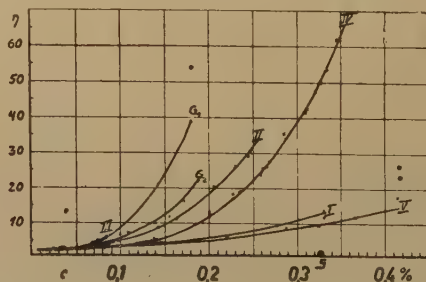


Abb. 2 Strukturviskosität und Konzentration
 η als η rel. c in Gewichtsprozenten

Man erkennt zwei Scharen von Kurven. Eine zeigt den bekannten nicht linearen steilen Anstieg mit zunehmender Konzentration, die andere einen flachen, etwa linearen Verlauf. Bei einigen der Sole nimmt die Viskosität stark und den Molekülkolloiden entsprechend nichtlinear mit der Konzentration zu, bei den anderen beiden weniger stark und etwa linear.

Die Punkte oberhalb der Kurven sind nach Zusatz geringer Mengen von Alkali erhaltene Werte.

Alle Sole sind gleichartig hergestellt, soweit die Versuchsanordnung es erlaubte. Sie zeigen qualitativ die gleichen Eigenschaften wie Salzbildung, Farbe, Strömungsdoppelbrechung, Gallertbildung und Flockung. Unter diesen Versuchsbedingungen läßt sich eine quantitative Beziehung der Korngröße des verwendeten Graphits zur Viskosität der daraus erhaltenen Graphitsäuresole und zur Flächengröße ihrer Lamellen ohne weiteres nicht herleiten. Hierfür muß die Art der Darstellung noch gleichmäßiger sein.

Daß die Darstellung die Größe der Lamellen verschieden stark verändert, beweist die Bestimmung der Mindestkonzentration, bei welcher unter sonst gleichen Bedingungen noch eine Strömungsdoppelbrechung erkannt wird. Dies geschah mit dem Polarisoskop nach Zocher, welches so abgeändert wurde, daß an Stelle der Glasplattensätze ein Polaroid von 30 mm Durchmesser über einer 100-Wattlampe als Polarisator diente. Darüber befand sich ein vorher auf Spannungsfreiheit und Isotropie geprüfter, dünnwandiger Jenakolben mit einer Schichthöhe des Sols von jeweils 45 mm. Obenauf folgte eine Gips-Rot I und ein Polaroidanalysator von 13 mm Durchmesser.

Bestimmt wurde durch Verdünnen die Mindestkonzentration an Graphitsäure, bei welcher durch Umschwenken und Rühren das Achsenkreuz und das empfindliche Blau I einwandfrei zu erkennen waren.

Die Tabelle gibt die Werte der Reihe nach wieder.

Sol	Mindestkonz. d. Strömoppbrchg. in 10 ⁻⁴ %	Viskosität bei 0,15 % in Centipoise
III	3	23
G	6	12
II	10	10
IV	12	6
I	13	4
V	21	3,6

Die auf gleiche Konzentration bezogene Viskosität ist am höchsten beim Sol III. Dieses zeigt auch bei der geringsten Konzentration noch Strömungsdoppelbrechung. Darauf folgen G, II und IV. Die Sole I und V haben die kleinste Viskosität und dementsprechend die höchste Mindestkonzentration der Fließanisotropie.

Sol I und V enthalten Lamellen mit kleineren Flächen als die übrigen höher viskosen Sole und lassen erst bei höherer Konzentration anormales nichtlineares Ansteigen der Viskosität erkennen.

Je größer die Lamellenfläche ist, desto höher wird die Viskosität und um so kleiner die Mindestkonzentration der Strömungsdoppelbrechung.

Wie die Messungen der Viskosität und der Strömungsdoppelbrechung zeigen, werden bei dieser Art der Darstellung die Lamellen des Graphits in kleinere Flächenstücke zerrissen. Je weiter der oxydative Abbau in kleinere Flächen vor sich geht, desto leichter ist das Sol filtrierbar und um so engere Filterporen werden passiert. Die Flächengröße der Lamellen hängt zwar von der Art und Korngröße des verwendeten Graphits ab, aber auch von den jeweiligen Bedingungen bei der Oxydation zu Graphitsäure.

Heftiges langdauerndes Schütteln, Einleiten von Luft oder Sauerstoff oder kurzes Einleiten von Ozon in das Graphitsäuresol vermindert die Viskosität nach einem Tage nicht merklich.

Ammoniak und die Hydroxyde der Alkalien verringern in kleinen Mengen die Viskosität — und zwar für einige Stunden —, erhöhen sie aber in größeren Mengen und spontan wieder nach einiger Zeit. Die beiden Kurven zeigen diese Wirkung für Ammoniumhydroxyd und Lithiumhydroxyd.

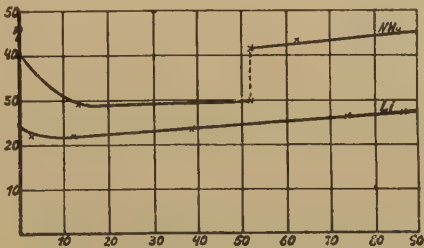


Abb. 3 Änderung der Viskosität durch NH₄OH und LiOH
η in cp, Abszisse = Zeit in Stunden

Der punktiert gezeichnete Wiederanstieg in der Kurve des NH₄OH erfolgte spontan nach 52 Stunden.

Säuren und Salze wie alle übrigen flockenden Stoffe erhöhen in niedrigen Konzentrationen die Viskosität. Dies zeigt der mit einem schwarzen Viereck bezeichnete Punkt in Abb. 2, der aus einer Messung von einem Sol in einer $n/30$ HCl bei einer p_H von 2,5 herrührt.

Zum Vergleich der laminaren Lösungen mit den Suspensionen wurde die Viskosität einer Suspension von Graphitsäure, gemessen aus elektrischem Graphit dargestellt, welche im übrigen gleichartig behandelt worden war. Diese Suspension — schon äußerlich von den klaren laminaren Lösungen völlig verschieden — hat auch in höheren Konzentrationen eine sehr niedere Viskosität. Sie übersteigt noch in 0,3proz. Lösung kaum die Viskosität des Wassers: Punkt S in Abb. 2. Die Suspension, bestehend aus etwa kugeligen, wenig gequollenen Polyonen, zeigt keine Anisotropie, aber im Ultramikroskop bei stärkster Vergrößerung lebhaftes Funkeln zahlreicher Teilchen in lebhafter Molekularbewegung. Mizellsole haben ein fast dunkles Feld mit ganz schwach erscheinenden größeren Teilchen ohne Bewegung. Beim Mischen von Suspension mit Mizellsol erscheinen sofort zahlreiche helle Teilchen in lebhafter Bewegung.

Mizellare Lösungen lassen sich durch Papierfilter quantitativ abfiltrieren, so daß alle Graphitsäure oben am Filter bleibt und reines Wasser unten abläuft. Dieses gibt mit Hydrazin erwärmt keine Spur von Schwarzfärbung von durch Reduktion entstandenem Graphit.

Ob die gelbe oder braune Form der Graphitsäure vorliegt, ist auf die Viskosität ohne Einfluß.

Daß die Sole mit gerade nicht zur Flockung ausreichenden Mengen Elektrolyt versetzt thixotrop sind, wurde früher festgestellt und nun von Hamdi und durch eigene Versuche bestätigt.

Beim Fließen über eine geneigte Glasplatte nimmt die Oberfläche des Soles ein körniges Aussehen an. Diese Erscheinung verschwindet beim Verdünnen mit genügend Wasser. Untersuchungen hierüber, über die Teilchendeformation beim Fließen und ihre Beziehungen zur Viskosität sowie über die Dielektrizitätskonstante folgen.

Gallerten

Gallerten von Graphitsäure bilden sich in Sekunden beim Hinzufügen von flockend wirkenden Stoffen zu den laminaren Lösungen.

Fügt man zu einem solchen Sol etwas Elektrolyt wie festes Kaliumjodid und vermischt durch kurzes Umschütteln, so erstarrt das Sol sofort zur Gallerte, welche beim Umwenden nicht aus dem Glase fließt.

Allmählich, in Stunden bis Tagen, bilden sich Gallerten dann, wenn man zum Sol etwas Elektrolyt tropft oder diesen vorsichtig mit dem Sol über- oder unterschichtet und ohne Anrühren ruhig eine Zeit sich selbst überläßt.

Wie bei der Flockung ist auch hier das Kation maßgeblich. Stark wirken mehrwertige Ionen wie Mg, Ca, Ba, Fe, Al, Th, U, Zr, Ce und andere als Chlorid, Sulfat und Nitrat.

Der chemische Vorgang bei der Gelbildung ist einfache Entstehung eines Salzes der Graphitsäure unter Austausch der H-Atome gegen Metallatome.

Nach dem Entfernen des flockenden, gelbildenden Elektrolyten sind die Gallerten reversibel zum Sol löslich. Hierzu tauscht man das Kation mit verdünnter starker Säure gegen Wasserstoff aus, entfernt den Säureüberschuß durch Dialyse und peptisiert mit Wasser und etwas Ammoniak in der Wärme unter Schütteln.

Die schnelle wie die langsame Gallertbildung führt zu schwach gelblichen bis bräunlichen Gelen, welche sich äußerlich von Gelatinegelen nicht unterscheiden lassen. Sie sind aber nicht schmelzbar, weil die Eigenart der Bindung der Kohlenstoffatome im Graphitgitter in ihrem starren Verband der Sechseckebenen dies nicht zuläßt. Dagegen erweist Gelatine durch die mizellare Parafinkette ihre Schmelzbarkeit.

Die Elastizität niedrigkonzentrierter Gele ist gering. Allein mechanische Einflüsse wie Rühren oder Schütteln reichen aus, um das Wasser abzutrennen. Es verbleibt flockige Graphitsäure wie von der Koagulation her. Konzentriertere Gele sind steifer, fester und elastisch.

An gealterten oder gefrorenen Gelen ist bei schwacher Vergrößerung an den helleren, mit Wasser erfüllten Räumen durchsetzt mit dem dunkleren Geäder der Wandpartien ihre Wabenstruktur erkennbar.

Die Synärese ist gut ausgeprägt und um so deutlicher, je höher die Elektrolytkonzentration gewählt wurde. Im geschlossenen Gefäß einige Zeit aufbewahrt, gibt das Gel reichlich Wasser ab, der Gallertkegel schrumpft in gleichem Maße ein und bildet die Form der Gefäßwände ab.

An der Luft trocknet die Gallerte allmählich zu steinharten, glasigen Stücken von brauner Farbe und muscheligem Bruch ein. Die trockenen Stücke sind nur schwer zu zerbrechen.

Man braucht nur wenig Substanz, um eine Gallerte zu erhalten. Die Mindestkonzentration liegt bei 0,06 Prozent. Ein Sol dieser Konzentration erstarrt durch Elektrolyt zum Gel. Damit zählt die Graphitsäure zu den bekannten gallertbildenden Stoffen wie Agar, Gelatine und dem des Glaskörpers im Auge.

Die Gele haben einige optisch anisotrope Stellen, sind aber in der Hauptsache isotrop, also ungeordnet, weil bei der raschen Gelbildung die Lamellen in der Stellung fixiert werden, wie sie im Sol vorliegen. Dies ergibt eine Betrachtung im polarisierten Licht.

Durch mechanische Einwirkung oder im elektrischen Feld werden sie anisotrop.

Im Gegensatz zu diesen Gelen bei der raschen Koagulation mit ungeordneten Teilchen bilden sich bei langsamer Koagulation geordnet strukturierte Gele mit ausgerichteten Lamellen⁸⁾.

Zusammenfassung

Mizellare Lösungen der Graphitsäure sind hochviskos. Ihre Viskosität steigt nichtlinear mit der Konzentration (Strukturviskosität).

⁸⁾ H. Thiele, Z. Naturforschg. **3b**, 7 (1948.)

Hydroxyde der Alkalien und Ammoniak erniedrigen anfangs die Viskosität, Säuren und alle flockenden Stoffe erhöhen sie.

Je größer die Lamellen sind, desto viskoser und schwerer filtrierbar sind sie. Um so kleiner ist die Mindestkonzentration der Strömungsdoppelbrechung.

Bei den hiervon durchaus verschiedenen niedrigviskosen Suspensionen der Graphitsäure steigt die Viskosität linear mit der Konzentration. Suspensionen geben ein lebhaftes Bild im Ultramikroskop, mizellare Lösungen sind fast optisch leer.

Die Flächengröße der Graphitsäurelamellen hängt von der Art des verwendeten Graphits ab und von den Bedingungen der Umwandlung in Graphitsäure.

Mizellare Lösungen erstarren schon in geringen Konzentrationen mit flockenden Stoffen zu beständigen Gelen oder Gallerten. Diese sind chemogene Gele und in der Wärme nicht schmelzbar. Nach Austausch der Metallionen gegen H-Ion sind sie reversibel zum Sol peptisierbar. Der chemische Vorgang bei der Gelbildung ist eine Salzbildung, Bildung der Graphitate.

Die Gallerten zeigen wabige Struktur, sind meist isotrop und lassen auch Synaerese erkennen.

Unter bestimmten Bedingungen können auch anisotrope Gele durch gerichtete Koagulation gebildet werden.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Röntgenographischer Nachweis kristalliner Zwischenzustände bei der Bildung von Cristobalit aus Kieselgur beim Erhitzen

Von J. Endell (Braunschweig)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Dezember 1944)

Stand der Erkenntnis

Die Bildung von Cristobalit aus Quarzglas haben K. Endell und R. Rieke¹⁾ in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit verfolgt. Cristobalit entsteht schnell aus Quarzglas mit steigender Temperatur von 1300° an. Infolge der unterschiedlichen Dichten von Quarzglas und Cristobalit kann aus der Aenderung des spezifischen Gewichtes ein Zusammenhang zwischen Temperatur und Prozentgehalt an entstandenem Cristobalit erkannt werden.

¹⁾ K. Endell und R. Rieke, Tscherma's Mineral. petrogr. Mitt. **31**, H. 4 und 5 (1912).

Den röntgenographischen Nachweis der Bildung von Cristobalit aus amorpher Kieselsäure durch Erhitzen auf 1300° erbrachte bereits 1917 S. Kyropoulos²⁾.

Eigene Versuche

Eigene röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen an reiner Kieselgur³⁾, deren Skelettbau bekanntlich ungewöhnlich fein (bis etwa 0,1 μ Durch-

²⁾ S. Kyropoulos, Z. anorg. allg. Chem. **99**, 197 (1917).

³⁾ J. Endell, Ber. Dtsch. keram. Ges. **25**, 113 (1944).

messer) sein kann, führten zur Auffindung kristalliner Zwischenstufen zwischen der röntgenographisch amorph erscheinenden rohen Kieselgur und dem beim Erhitzen bei 1100° daraus entstehenden gut kristallisierten Tiefcrystalit.

Bei der Erhitzung der Kieselgur haben wir es wie beim Quarzglas auch mit einem Kristallisationsvorgang zu tun, nur daß bei der sehr fein aufgeteilten und immer etwas verunreinigten Kieselgur (etwa 96 Proz. SiO_2) offenbar die Verunreinigungen die Temperatur des Entstehungsbereichs des Crystalits herabsetzen.

Eine Röntgenaufnahme von Kieselgur, die aus roher deutscher Kieselgur durch feines Aufschlännen in gereinigtem Zustand gewonnen wurde, zeigt nur sehr verwaschene Interferenzschleier, charakteristisch für amorph oder glasigen Zustand, wie es auch eine Röntgenaufnahme von einer gefällten Kieselsäure oder Quarzglas zeigt.

Analyse der bei 800° geglühten fein geschlännten Kieselgur:

SiO_2	96,5	Proz.
TiO_2	0,03	Proz.
Al_2O_3	2,34	Proz.
Fe_2O_3	1,02	Proz.
CaO	0,36	Proz.
Na_2O	0,38	Proz.
	100,63	Proz.

Erhitzt man diese gereinigte Kieselgur (96,5 Proz. SiO_2) auf 900°, so gibt die Röntgenaufnahme nach der Abkühlung der Probe wie bei der nicht erhitzten Kieselgur nur die gleichen stark verwaschenen Interferenzschleier. Erhitzt man aber die gereinigte Kieselgur auf 1100° und höher, so treten nach der Abkühlung der Probe scharfe Interferenzen von Tiefcrystalit auf.

Gibt man aber z. B. zur Reinigung von roher Kieselgur einen Zusatz von wenigen Prozent Alkalichlorid (also ein Flußmittel) und glüht bei ca. 900°, wie es üblich ist, um zum Zweck der Reinigung die Eisenverbindungen in flüchtige Chloride umzuwandeln, so zeigt die Kieselgur nach der Abkühlung stets die Interferenzen von Tiefcrystalit. Der Zusatz des Flußmittels hat die Umwandlung von amorpher Kieselsäure in Crystalit bereits bei tieferer Temperatur bewirkt.

Bei der obenerwähnten durch Schlännen gereinigten Kieselgur (96,5 Proz. SiO_2) wurde das Temperaturgebiet der Umwandlung näher untersucht. Erhitzt man diese gereinigte Kieselgur ohne Flußmittel auf Temperaturen von 1000 und 1100° und nimmt die erkalteten Proben röntgenographisch auf,

so erhält man kristalline Uebergangsformen, deren Interferenzen zwischen dem Röntgenbild amorpher Kieselsäure und dem gut kristallisierten Tiefcrystalit liegen. Auf Röntgenaufnahmen von erkalteten Kieselgurproben, die auf 1100° erhitzt waren, sind die Interferenzen des Tiefcrystalits genau so scharf wie nach der Erhitzung auf etwa 1300° oder höher. Bei ca. 1100° ist also die Bildung des Tiefcrystalits bereits abgeschlossen (Abb. 1). Hochcrystalit, dessen Interferenzen in Abb. 2 schematisch dargestellt sind, tritt nicht auf.

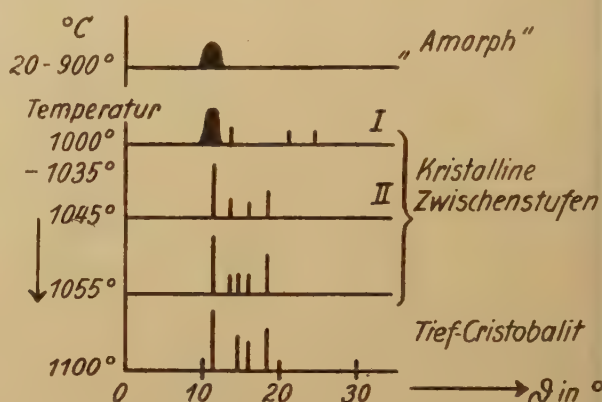


Abb. 1 Schematische Darstellung der Interferenzen von Kieselgur unter Vorerhitzung.

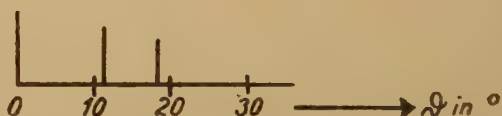


Abb. 2 Schematische Darstellung der Interferenzen von Hochcrystalit ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung).

Das Ergebnis der Röntgenuntersuchungen war folgendes:

Reine Kieselgur zeigte nur einen stark verwaschenen Interferenzschleier von $\vartheta = 11^\circ$ bei $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung. Die Lage der Interferenzen der vorerhitzten Kieselgurproben ist auf Abb. 1 wiedergegeben.

Nach 24stündiger Erhitzung auf 1000° traten neben dem etwas schärfer gewordenen Interferenzschleier bei $\vartheta = 11^\circ$ schwache Interferenzen bei $\vartheta = 13,25^\circ$, 21° und $24,5^\circ$ auf (Uebergangszustand I).

Nach 2stündiger Erhitzung auf 1035° waren die schon bei 1000° aufgetretenen Interferenzen schärfer geworden.

Nach 24stündiger Erhitzung auf 1045° zeigte sich ein neuer kristalliner Zustand, der schon dem Tiefcrystalit ähnlich

war. Während die vorher beschriebenen Röntgenfilme noch starke Streuschwärmungen — charakteristisch für amorphes Zustand — zeigten, waren jetzt die Filme klar. Man kann annehmen, daß jetzt eine bessere Ordnung im Kristall eingetreten ist, aber noch nicht vollständig zu Tiefcristobalit. Der Interferenzschleier bei $\vartheta = 11^\circ$, der bei den tiefer erhitzten Proben beobachtet wurde, war in eine scharfe Interferenz übergegangen. Die Interferenz bei $\vartheta = 13,25^\circ$ war schwach geblieben. Neu aufgetreten waren eine schwache Interferenz des Tiefcristobalits mit größerem ϑ -Winkel bei $\vartheta = 15,75^\circ$ und eine starke bei $\vartheta = 18,25^\circ$, während die bei den tiefer erhitzten Proben sichtbaren starken Interferenzen bei $\vartheta = 21^\circ$ und $24,5^\circ$ verschwunden waren (Uebergangszustand II). Nach Erhitzung auf 1055° blieben die beim Uebergangszustand II (1045°) erkannten Interferenzen die gleichen, doch trat eine neue Interferenz bei $\vartheta = 14,25^\circ$ auf, die wieder dem Tiefcristobalit zugehört.

Nach Erhitzen auf 1080° oder höher hatte sich die Kieselsäure restlos geordnet zu den folgenden Interferenzen des Tiefcristobalits: sehr stark bei $\vartheta = 11^\circ$ (111), mittelstark bei $\vartheta = 14,25^\circ$ (210) und $15,7^\circ$ (211) und stark bei $18,25^\circ$ (220).

Die Interferenzen mit höheren ϑ -Winkel werden hier und auf Abb. 1 nicht berücksichtigt, da bei dem Uebergangszustand I solche Interferenzen nicht zu erkennen waren.

Wenn auch das Auftreten der überraschenden Interferenzen vielleicht mit der Anwesenheit von Verunreinigungen in der Kieselgur zusammenhängen mag, so ist doch die Menge der Verunreinigungen (4 Proz.) so gering, daß diese selbst kaum die Interferenzen liefern können. Die Interferenzen der Verunreinigungen unter 1000° und über 1100° sind nicht zu erkennen. Es muß vielmehr damit gerechnet werden, daß die Interferenzen mit der Struktur der Kieselgur selbst zu tun haben. Bei einem Kontrollversuch mit einer anderen aus demselben Ausgangsmaterial geschlämmten Kieselgur mit 97,1 Proz. SiO_2 wurden dieselben Modifikations-Zwischenzustände gefunden. Infolge der höheren Reinheit liegen die Entstehungstemperaturen der Zwischenzustände etwas höher.

Bei Parallelversuchen mit reiner gefällter Kieselsäure (99,6 Proz. SiO_2) wurden die gleichen kristallinen Zwischenstufen, allerdings erst bei 1300° und kürzerer Erhitzung von 2 Stunden nachgewiesen.

Zwischenstufen bei der Modifikationsumwandlung fester Stoffe sind öfter beschrieben

worden. Das Besondere ist hier aber, daß die Zwischenstufen bei der Umwandlung eines Einstoffsystems des SiO_2 auftreten. Denn es darf wohl als sicher angenommen werden, daß der Einfluß der Fremdstoffe nur katalytischer Natur ist, auch wenn diese vielleicht in geringer Menge in das Kristallgitter eingebaut sind.

Eine Deutung der neu auftretenden Interferenzen der Uebergangszustände kann zunächst nicht gegeben werden. Sie ist auch wegen der geringen Zahl der Interferenzen nicht leicht möglich, obwohl die Struktur des Hoch- und Tiefcristobalits⁴⁾ bekannt ist.

Eine besondere Schwierigkeit liegt weiter darin, daß die Aufnahmen bei Zimmertemperatur aufgenommen werden mußten. Beim Abkühlen erleidet der Cristobalit bei rund 230° die Verwandlung von Hoch- in Tiefcristobalit, und es ist denkbar, daß auch die Uebergangszustände bei Zimmertemperatur nicht mehr die Interferenzen zeigen, die ihrer Struktur nach der Bildung zwischen 1000 und 1100° entsprechen.

Andererseits ist zu beachten, daß die Temperatur der Cristobalitemwandlung stark von der Temperatur der Vorerhitzung der Probe abhängt, und besonders dann, wenn von ursprünglich amorpher Kieselsäure ausgegangen wird⁵⁾. Röntgenuntersuchungen fehlen.

Auch ist von Bedeutung, daß durch die Bildung solcher kristalliner Zwischenstufen beim Erhitzen von Kieselgur auf etwa 1000° wahrscheinlich in diesem Temperaturbereich eine besonders hohe Reaktionsfähigkeit erzeugt wird, die praktisch in der Keramik bei der Herstellung von Glasuren, Ueberzugmassen, Smalten und Ultramarinen auf Grund alter Erfahrung bewußt ausgenutzt wird⁶⁾.

Ergebnisse

Bei der röntgenographischen Untersuchung verschieden hoch erhitzter gereinigter Kieselgur (ca. 96,5 Proz. SiO_2) wurden in Abhängigkeit von steigender Temperatur in dem Temperaturbereich von 900 — 1100° kristalline Zwischenzustände bei einem Einstoffsystem erkannt, die von der amorphen

⁴⁾ Tom. F. W. Barth, Amer. J. Sci. (5) 23, 350 (1932); 24, 97 (1932).

⁵⁾ Cl. N. Fenner, Z. anorg. allg. Chem. 85, 133 (1914). Es liegt nahe, daran zu denken, daß die hier beschriebenen Uebergangszustände an diesem Effekt beteiligt sind.

⁶⁾ F. Krczil (Kainer), Kieselgur, ihre Gewinnung, Veredlung und Anwendung (Stuttgart 1936), Seite 69.

Kieselsäure zum eindeutig bekannten Tiefcrystalit führen.

Ein katalytischer Einfluß von Verunreinigungen auf die Bildungstemperatur konnte gezeigt werden.

* * *

Aus dem Forschungslaboratorium für Elektronenphysik, Berlin

Über eine neue Einrichtung am Universal-Elektronenmikroskop zur fast vollständigen Vermeidung der thermischen Objektbelastung

Von Manfred von Ardenne (Berlin)

Mit 12 Abbildungen

*(Eingegangen am 22. November 1944) *)*

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Mitteilung¹⁾ berichtete der Verfasser über ein neues Universal-Elektronenmikroskop mit Hochleistungsmagnet-Objektiv, bei dem neben anderem durch Einrückung einer feinen, justierbaren Blende unmittelbar oberhalb des Objektes die thermische Belastung, insbesondere bei Folien-Objekten, stark herabgesetzt werden konnte. Die Wirkung der Feinvorblende beruht darauf, daß im Bemessungsgrenzfall gerade diejenige sehr kleine (daher durch Wärmeableitung gekühlte) Fläche des Objektes durchstrahlt wird, die im Endbild hochvergrößert erscheint. Eine ungefähre Abschätzung der Wirkung dieser Feinvorblende auf Grundlage der Untersuchung von B. v. Borries und W. Glaser²⁾ und praktische Versuche mit der Einrichtung zeigten übereinstimmend, daß bei durchschnittlichen Folienobjekten und Elektronenstromdichten am Objekt mit noch bequem justierbaren Blenden von 5 bis 10 μ Durchmesser die Objekt-Uebertemperaturen auf etwa $1/5$ — $1/10$ reduzierbar sind. Daher konnte bei Vorführungen wiederholt und mit großer Sicherheit demonstriert werden, daß Zaponabdruckfolien-Objekte bei Einstellung auf höchste Beleuchtungsstärke nicht zerstört wurden, solange die Feinvorblende im Strahlengang lag, wohl aber, sobald die Feinvorblende herausgezogen wurde. Versuche mit Diatomeen, Fa-

Den Herren Professoren Dr. U. Hofmann und Dr. K. Endell † bin ich für Anregungen zu Dank verpflichtet sowie Herrn Dr. Klemen für die Anfertigungen von Analysen. Die frühere Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte mir dankenswerter Weise Röntgenapparate zur Verfügung.

sern, Rauchen sowie gröberen Partikeln auf dünnen Objektträgerhäutchen ließen dagegen erkennen, daß bei ihnen die starke Querschnittsverkleinerung des Elektronenstrahles nicht zu einer wesentlichen Minderung der unerwünschten Objektaufheizung führte. Der Grund für diese Feststellung ist leicht einzusehen; beispielsweise tritt bei der zuletzt erwähnten Objektart eine starke Aufheizung der auf der Trägerfolie liegenden Partikel nach Maßgabe ihrer Massendicke ein, ohne daß eine entsprechend verbesserte Wärmeleitung zu der kühlen Umgebung stattfindet.

I. Das Prinzip

Die vorstehenden Beobachtungen und Ueberlegungen ließen es aussichtsreich erscheinen, das Objektsystem mit Feinvorblende zu kombinieren mit einer Objektkühlung durch ein Gas, insbesondere Wasserstoff, in unmittelbarer Umgebung des Objektes. Tiefgeköhlte und vorionisierte Luft zwischen das Objekt und eine den Lufteintritt in das Vakuum drosselnde Blende zuzuführen, um Erhitzung und Aufladung der Objekte zu vermeiden, hat F. Krause³⁾ schon frühzeitig vorgeschlagen. Einen Weg, um ohne Störung der Abbildung in der Nähe des Objektes Gasdrücke von einigen Torr herbeizuführen, hat der Verfasser durch die Konstruktion der Objektreaktionskammer⁴⁾ aufgezeigt und besprochen. Bei eingehenden Versuchen, die E. Ruska⁵⁾ mit Objektreaktionskammern verschiedener Bauart durchführte, zeigte sich

*) Da Verf. z. Z. nicht erreichbar, wurde die 2. Fahrenkorrektur von F. H. Müller (Marburg) gelesen. Die Arbeit stellt den Ende 1944, Anfang 1945 erreichten Stand der betreffenden Experimentiertechnik dar.

¹⁾ M. v. Ardenne, Kolloid-Z. 108, 195 (1944).

²⁾ B. v. Borries und W. Glaser, Kolloid-Z. 106, 123 (1944).

³⁾ F. Krause, Naturwiss. 25, 817 (1937).

⁴⁾ M. v. Ardenne, „Elektronen-Übermikroskopie“ (Berlin 1940), 258 und M. v. Ardenne, Z. physik. Chem., Abt. B 52, 61 (1942).

⁵⁾ E. Ruska, Kolloid-Z. 100, 212 (1942).

überraschend (S. 215), daß z. B. auch bei Wasserstoff als Füllgas eine Zerstörung von Objektträgerfolien schon bei geringer Strahlstromdichte („Zur Scharfstellung eben noch genügend helle Bilder!“) eintrat (Wasserstoffdruck 160 Torr). E. Ruska folgerte aus seinen Beobachtungen, daß der Objektfilm durch aus dem Gas auftreffende „sekundäre Korpuskeln“ (Ionen) zerstört wird, deren Energie wegen ihrer geringen Geschwindigkeit praktisch völlig im Objektträgerfilm absorbiert wird. In der Tat ließ eine im hiesigen Laboratorium vorgenommene Berechnung der Folienheizung durch Ionen des Füllgases für die Verhältnisse der Versuche erkennen, daß die Folienheizung durch Ionenabsorption die gleiche Größenordnung hat wie die Erhitzung durch Elektronenabsorption. Praktisch dürfte in diesem Zusammenhang nicht nur die Objekterhitzung, sondern auch der chemische Angriff der Folie durch die sekundären Korpuskeln eine Rolle spielen und den schädlichen Einfluß dieser Korpuskeln wesentlich erhöhen. Als Ergebnis ist festzustellen, daß unter den bisherigen Verhältnissen der erstrebte Kühleffekt ganz oder teilweise aufgehoben wird durch die besprochenen Wirkungen der sekundären Füllgas-Korpuskeln. Die schädliche Wirkung dieser Korpuskeln läßt sich, wie Abb. 1 veranschaulichen soll, um meh-

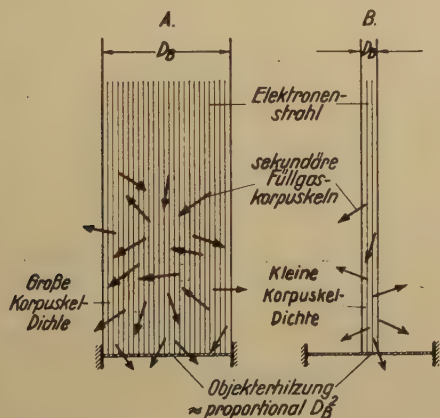


Abb. 1 Die Wirkung der Feinvorblende auf die Objektzerstörung durch sekundäre Füllgaskorpuskeln.

rere Größenordnungen durch gleichzeitige Anwendung des Feinvorblendenprinzips vermindern. Voraussetzung für diese Herabsetzung ist, daß die freie Weglänge der Korpuskeln nicht kleiner wird als etwa der Durchmesser der Bohrung in der Objektträgerblende. Dieser Durchmesser beträgt praktisch bekanntlich 0,1 mm. Die Voraussetzung ist daher als erfüllt anzusehen, wenn

der Gasdruck am Objekt 1 Torr nicht überschreitet. In diesem Fall nimmt bei Herabsetzung des Strahldurchmessers mit Hilfe der Feinvorblende auf beispielsweise $1/10$, d. h. auf 10μ , die Folienbeanspruchung durch die sekundären Korpuskeln auf $1/10^4$ ab. Da zugleich infolge des relativ niedrigen Druckes die pro Zentimeter Strahlweg erzeugten Ionenpaare bereits auf etwa 1 Proz. gegenüber den Bedingungen bei den Ruska'schen Versuchen abgenommen haben, ist die schädliche Wirkung der sekundären Füllgas-Korpuskeln im Verhältnis $1/10^4$ herabgesetzt und damit praktisch zu vernachlässigen.

II. Die Wirkung der Feinvorblende in Kombination mit einer kühlenden Wasserstoffatmosphäre im Objektraum

Es bleibt nun zu prüfen, welche Abkühlung bei einem Wasserstoffdruck von 1 Torr in Abhängigkeit vom Strahldurchmesser (D_B) bei verschiedenen im Objekt absorbierten Leistungsdichten eintritt. Eine Antwort hierauf bringt die Ausrechnung Abb. 2. Hierbei

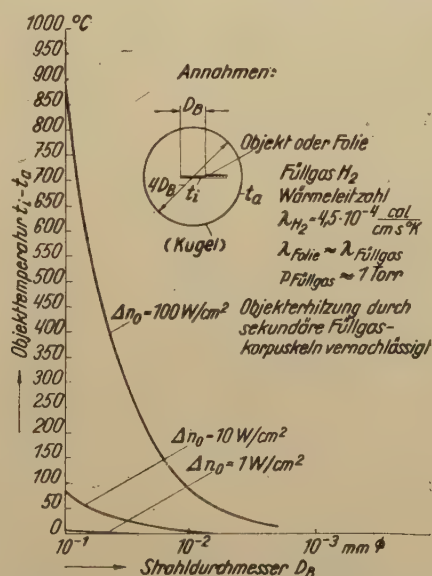


Abb. 2 Wirkung der Feinvorblende in Kombination mit einer kühlenden Wasserstoffatmosphäre im Objektraum.

ist angenommen, daß die Umgebungstemperatur t_a bereits in einem Abstand von dem Mittelpunkt der bestrahlten Fläche besteht, der dem vierfachen Durchmesser der bestrahlten Fläche entspricht. Führt man die Rechnung für die Annahme durch, daß die Umgebungstemperatur erst auf einer Kugel erreicht wird, deren Durchmesser z. B. zehnmal so groß ist wie der Durchmesser der

bestrahlten Fläche, so ändert sich das Zahlenverhältnis nicht wesentlich gegenüber der Ausrechnung Abb. 2. Ein Vergleich der erhaltenen Kurven mit den Kurven Abb. 7 der vorausgegangenen Arbeit zeigt überzeugend die starke Zunahme der Wärmeableitung zur kühlen Umgebung als Folge der Tatsache, daß nunmehr die Wärmeableitung nicht nur längs der dünnen Folie (10^{-5} mm), sondern in alle Richtungen des Raumes stattfindet. Hervorzuheben ist, daß die bei den Abmessungen der Objektkühlkammer im Gebiet um 1 Torr noch druckunabhängige Wärmeleitzahl der Wasserstofffüllung etwa gleich groß ist wie die Wärmeleitzahl des festen Trägerfolienmaterials. Die durch die Einführung der Feinvorblende sich ergebende Temperaturminderung ist infolge der räumlichen, statt flächenhaften Wärmeableitung bei Bestehen der Kühlgasatmosphäre noch stärker als ohne diese. Für den praktischen Betrieb ist es von entscheidender Bedeutung, daß nunmehr auch solche Partikel durch Wärmeableitung stark gekühlt werden, die isoliert und z. B. auch mit schlechtem Wärmekontakt auf der Trägerfolie liegen. Aus der Abb. 2 läßt sich abschätzen, daß bei Betrieb mit Feinvorblende von 5–10 μ Durchmesser auch solche Objekte bei sehr großer Beleuchtungsstärke ohne wesentliche Uebertemperatur abgebildet werden sollten, die infolge großer Massendicke Leistungsdichten bis zu über 100 W/cm² aufnehmen. Die weiter unten mitgeteilten praktischen Ergebnisse harmonisieren mit dieser Abschätzung.

III. Die Ausführung der Einrichtung

Auch bei bester Mikroskop- und Blendenjustierung zeigte sich bei dem praktischen Arbeiten mit der Feinvorblende eine Erschwerung der Bedienung dadurch, daß bei Durchführung der Schärfereinstellung die Lage des bestrahlten Objektausschnittes sich relativ zum Objekt etwas veränderte. Diese Relativbewegung, die bei idealer Zentrierung nicht bestehen dürfte, verhinderte praktisch das Arbeiten mit Vorblenden von unter 5 μ Durchmesser. Eine Untersuchung dieser unerwünschten Erscheinung ergab als Ursache das Austreten von Kraftlinien im Raum der Absperrventile bei starker Objektverregung als Folge der dort gegebenen

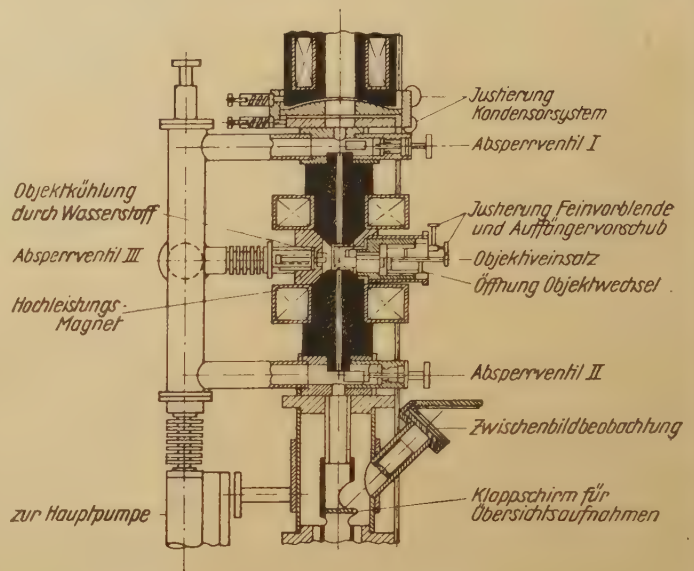


Abb. 3 Schnitt durch den neugestalteten Mittelteil des Universal-Elektronenmikroskopes.

Schwächung des Eisenquerschnittes. Um diese Störung auszuschalten, wurde gemäß der Zeichnung Abb. 3 der Eisenquerschnitt in den kritischen Bereichen erheblich heraufgesetzt und gleichzeitig die beiden Absperrventile I und II gegenüber dem Objektivschwerpunkt herausgerückt. Gleichzeitig wurden zur weiteren Verbesserung der elektronenoptischen Daten des Objektives sowie zur Verbesserung der Rotationssymmetrie des ganzen Systems die Polkerne noch mehr verstärkt, und zwar im wesentlichen durch Fortlassung der bisher stets üblichen Bohrungen der Evakuierungskanäle. Die Evakuierung erfolgt jetzt über das an der Rückseite des Objektives angebrachte Rohrsystem von besonders geringem Strömungswiderstand. Dadurch, daß die Evakuierung zu beiden Seiten des Objektives vor sich geht, ist für eine schnelle Entfernung des nach beiden Seiten aus der Objektkühlkammer austretenden Wasserstoffgases gesorgt. Die Ansicht des verstärkten Hochleistungsmagnet-Objektives und des besprochenen Evakuierungssystems bringt die Photographie Abb. 4.

Da die Vorblende und die Objektivblende hohe Strömungswiderstände zu beiden Seiten des Objektes darstellen, ließ sich mit geringfügigen Abänderungen die Kühlkammer leicht nachträglich an dem Objektiv (Abb. 8 der vorausgegangenen Arbeit) anbringen. Die verschiedenen Bestandteile dieses Objektiveinsatzes bringt Abb. 5 zum besseren Verständnis. Im Hinblick auf den Objektwechsel und die Blendenjustierung und

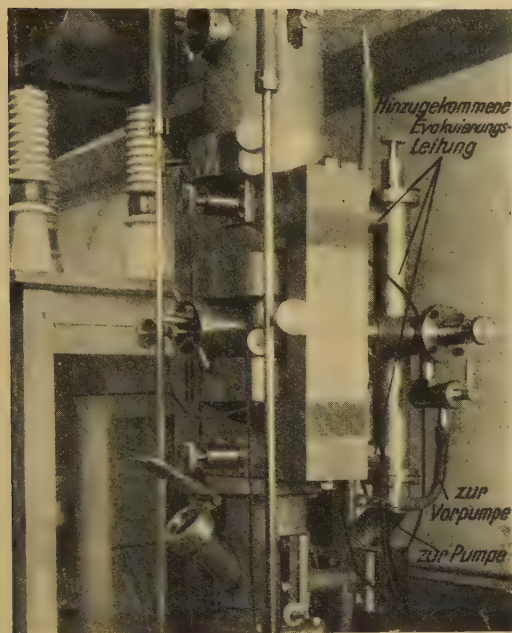


Abb. 4 Der Mittelteil mit dem verstärkten Hochleistungsmagnet-Objektiv und dem der Kühlkammer angepaßten Evakuierungssystem

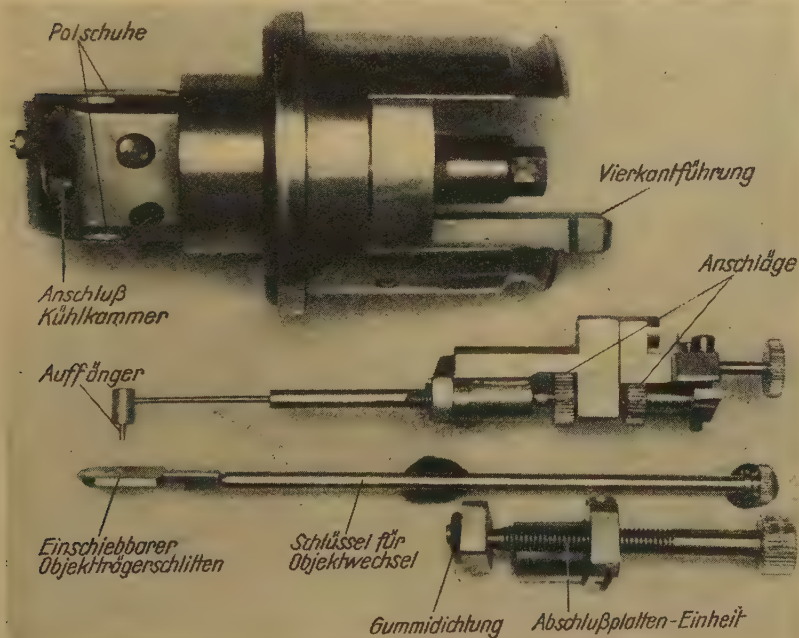


Abb. 5 Die verschiedenen Bestandteile des Objektiveinsatzes mit Feinvorblende und Wasserstoffkühlkammer.

die hierfür erforderliche Mechanik ist es recht wertvoll, daß es gelungen ist, die weitere Einrichtung zur Objektkühlung fest mit dem Mikroskop zu verbinden und ihre Ausführung und Handhabung äußerst einfach zu gestalten. Die gewählte

einfache Ausführungsform der Objektkühlungseinrichtung veranschaulicht die Schnittzeichnung Abb. 6. Die Ansicht dieser Einrichtung an der Rückseite des Objektives bringt die Photographie Abb. 7. Anfänglich befindet sich die mit Hilfe eines Simmer-ringes verschiebbare Einrichtung in dem in Abb. 6 gezeichneten ausgerückten Zustande. In dieser Lage erfolgt eine schnelle Evakuierung der Kühlkammer im Objectiveinsatz über den Gaszuleitungskanal und ebenso die Evakuierung des Kanales in der Hilfseinrichtung bis zum Nadelventil. Sodann wird die Einrichtung durch Betätigung des Vorschubes gasdicht an die dafür vorgesehene Fläche des Objectiveinsatzes angedrückt und über das Nadelventil Wasserstoff zugeführt. Jene Einstellung des Nadelventils, bei der im Kühlkammerraum ein Druck von etwa 1 Torr resultiert, läßt sich mit Hilfe des gezeichneten Entladungsrohres feststellen. Wird ein schneller Uebergang vom Betrieb mit Kühlung zum Betrieb ohne Kühlung gewünscht, so ist es nur notwendig, die Wasserstoffzufuhr zu beenden und die Einrichtung wie-

der auszurücken. Dann stellt sich im Laufe weniger Sekunden ein niedrigerer Druck als 10^{-3} Torr ein.

IV. Ergebnisse

Die lichtmikroskopische Aufnahme (Abb. 8) eines Kupferdrahtgaze-Objektträgers mit durch die Elektronenstrahlung unter den angegebenen Bedingungen herausgeschmolzener Mitte zeigt eindrucksvoll, wie starke Erhitzungen auch bei dem das Objekt umgehenden Objektträger im Rahmen der früheren üblichen Betriebsweise vorkommen. Durch die Feinvorblende läßt sich sogar bei den Drahtgaze-Objektträgern

leicht erreichen, daß die Elektronenstrahlung überhaupt nicht auf das die Strahlung absorbierende und daher sich sonst stark erheizende Metall des Objektträgers trifft. Diese Tatsache kann fast als eine Voraussetzung für die universelle Verwendung der

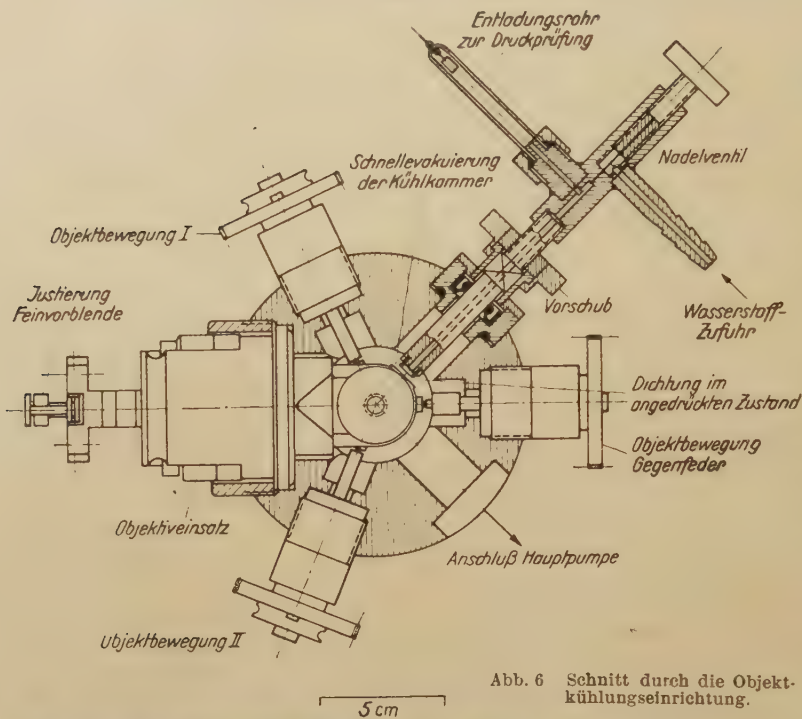


Abb. 6 Schnitt durch die Objektkühlungseinrichtung.

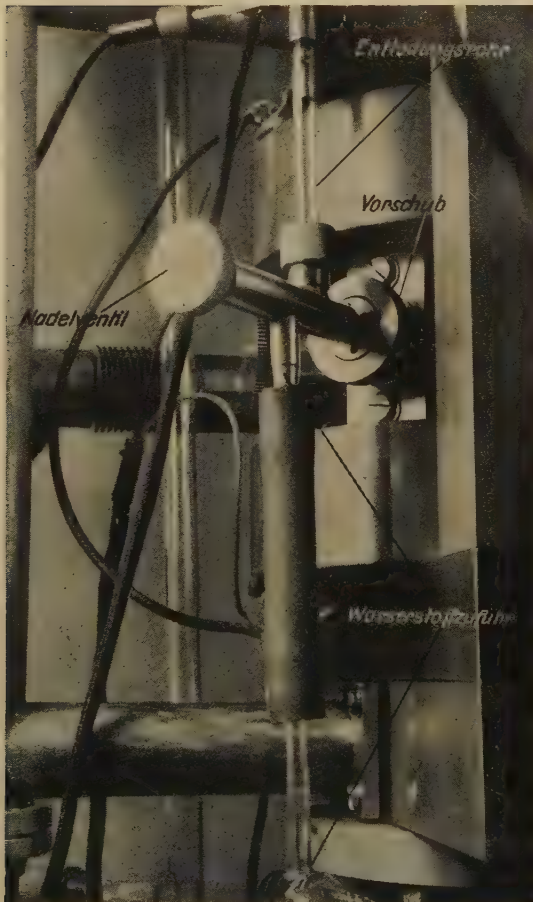


Abb. 7 Der Anschluß der Objektkühlungseinrichtung am Hochleistungsmagnet-Objektiv.

sehr bequemen Drahtgaze-Objektträger angesehen werden. Nach Einschaltung der Feinvorblende ($6\ \mu$ Durchmesser) und der Wasserstoffzufuhr (1 Torr Druck am Objekt) konnte selbst dann ein Anschmelzen dieses Objektträgers nicht mehr beobachtet werden, wenn bei Einrückung eines Trägerdrähtchens in die Mitte des Gesichtsfeldes die Elektronenstromdichte am Objekt auf $300 \cdot 10^{-3}$ Amp. pro cm^2 gesteigert wurde.

Die Gegenüberstellung der beiden Elektronenbilder in Abb. 9 läßt erkennen, daß mit Feinvorblende und Wasserstoffzufuhr auch die empfindlichen Objekte mit größeren, dichten Partikeln auf einer Kollodiumfolie hohe Elektronenstromdichten aushalten ohne zerstört zu werden. Im Hinblick auf die zum Teil recht starken Objektänderungen sind diese und die folgenden Aufnahmen als Uebersichtsbilder mit schwacher Vergrößerung aufgenommen.

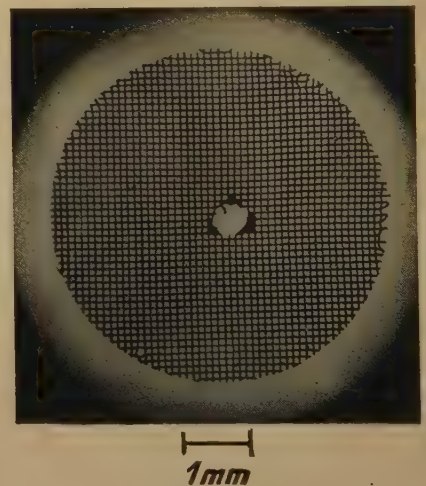
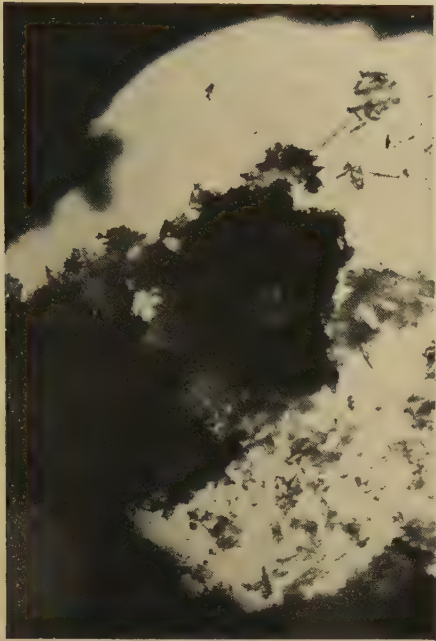


Abb. 8 Ausgestanzter Cu-Drahtgaze-Objektträger mit bei Betrieb ohne Feinvorblende und ohne Wasserstoffzufuhr herausgeschmolzener Mitte. Vorblende 0,2 mm Durchmesser. Elektronenstromdichte beim Schmelzen $100 \cdot 10^{-3}$ Amp./ cm^2 , 60 kV Strahlspannung. Schmelzpunkt Cu = 1083°C .

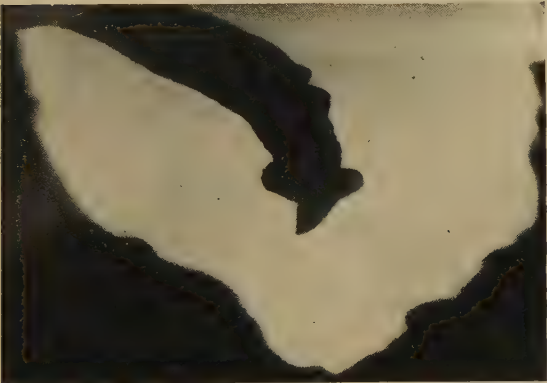


A: Mit Wasserstoffzufuhr (1 Torr). Mit Feinvorblende (6 μ). Elektronenstromdichte $25 \cdot 10^{-8}$ Amp. (60 kV).

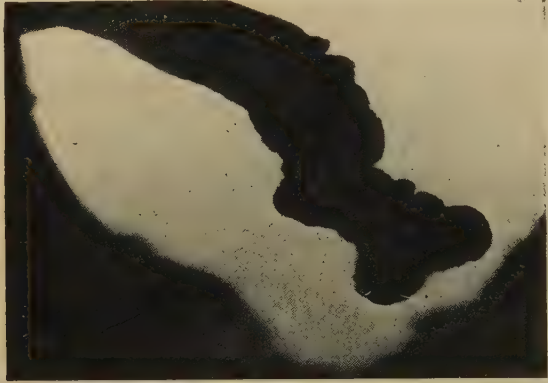
Abb. 9. Verhalten eines Objektes mit größeren Partikeln hoher Dichte auf einer Kollodiumfolie. Trotz der hohen von den größeren Partikeln aufgenommenen Leistungsdichte bleibt dieses empfindliche Folienpräparat dank der neuen Einrichtungen unzerstört (A), während nach Abschaltung der Einrichtungen sofort ein Reißen der Folie eintritt, obwohl vorher die Elektronen-dichte auf fast $\frac{1}{3}$ verringert wurde.



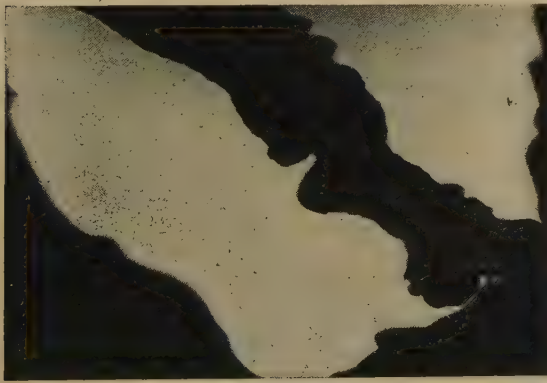
B: Ohne Wasserstoffzufuhr. Ohne Feinblende. Elektronenstromdichte $10 \cdot 10^{-8}$ Amp.



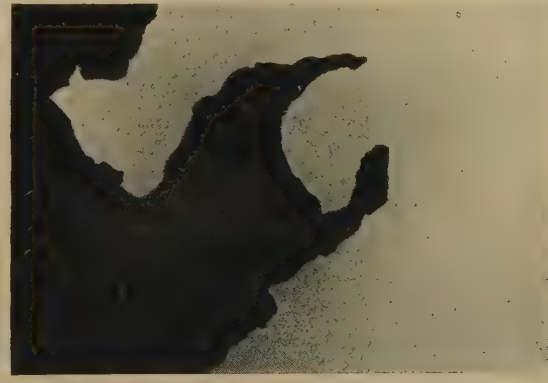
A: Mit Wasserstoffzufuhr (1 Torr). Mit Feinvorblende (6 μ). Partikel fest und scharfkantig.



B: Wasserstoffdruck auf etwa 10^{-2} Torr gefallen. Mit Feinvorblende. Partikel schmilzt auf der Trägerfolie.



C: Wasserstoffdruck $< 10^{-3}$ Torr. Mit Feinvorblende. Partikel zerfließt stärker.



D: Wasserstoffdruck $< 10^{-3}$ Torr. Feinvorblende ausgeschaltet. Objekt schmilzt momentan zusammen u. ändert Aussehen völlig.

Abb. 10. Aufnahme einer stark temperaturempfindlichen, anorganischen Substanz bei in Stufen geänderter Betriebsweise. Elektronenstromdichte $5 \cdot 10^{-8}$ Amp./cm², Strahlspannung 60 kV.

Eine Aufnahmereihe bei gleichbleibender Elektronenstromdichte und geänderter Betriebsweise von einem stark temperaturempfindlichen anorganischen Material auf Kollodiumhaut bringt Abb. 10. Nur mit Feinvorblende und Wasserstoffkühlung behält hier das Objekt seine ursprüngliche Gestalt bei. Nach Abnahme des Wasserstoffdruckes in der Kühlkammer von 1 Torr auf etwa 10^{-2} Torr ist die Substanz bereits geschmolzen. Mit fortschreitender Evakuierung der Kühlkammer auf einen Druck $<10^{-3}$ Torr beobachtet man ein weiteres Zerfließen auf der Trägerfolie. Bei anschließender Ausschaltung der Feinvorblende schmilzt das Objekt schlagartig zusammen und ändert damit völlig sein Aussehen. — Ein ähnliches Verhalten wie in Abb. 10 wurde bei anderen leicht schmelzbaren Substanzen wie Zucker, Schwefel usw. festgestellt. Dank der besprochenen Einrichtungen gelang es leicht, auch diese in ungeschmolzenem Zustand mit guter Helligkeit abzubilden. Erst bei längerer Betriebszeit (5 Minuten) zeigte sich z. B. bei der Abbildung von Schwefelblumen ein Schmelzen, offenbar als Folge einer langsamen Aufheizung des Feinvorblendensystemes. Dank der gut wärmeleitenden Wasserstoffatmosphäre wirkt sich dieser Temperaturanstieg auch am Objekt merkbar aus. Um auch solche Objekte, die schon bei Temperaturwerten um 100°C und etwas darunter Strukturänderungen aufweisen, mit hoher Vergrößerung abbilden zu können, ist auf Grund dieser Beobachtung mit dem Bau eines neuen Objektivsatzes begonnen worden, bei dem eine Vorblende mit 0,1 mm Durchmesser und eine feste Feinvorblende zur Anwendung kommt, die einen innigen Kontakt zur kühlen Eisenmasse der Polschuhspitzen aufweist.

Die Wirkung der neuen Hilfseinrichtungen wurde auch an Rauch-Objekten überprüft. Hierbei konnte die durch Abb. 11 charakterisierte Erscheinung stets wieder reproduziert werden. Das sonst bei hohen Elektronenstromdichten eintretende Zusammensintern der Rauchflocken bleibt bei Betrieb mit Feinvorblende und Wasserstoffzufuhr, wie zu erwarten, aus. Dagegen tritt in dem von der Elektronenstrahlung getroffenen Bereich der Rauchflocke, aber nur in diesem, eine Strukturwandlung gemäß Abb. 11 ein. (Die Erscheinung ist auch ohne H_2 zu beobachten!) Unmittelbar neben dem durch die Feinvorblende begrenzten Objektbereich, d. h. im Elektronenschatten, bleibt

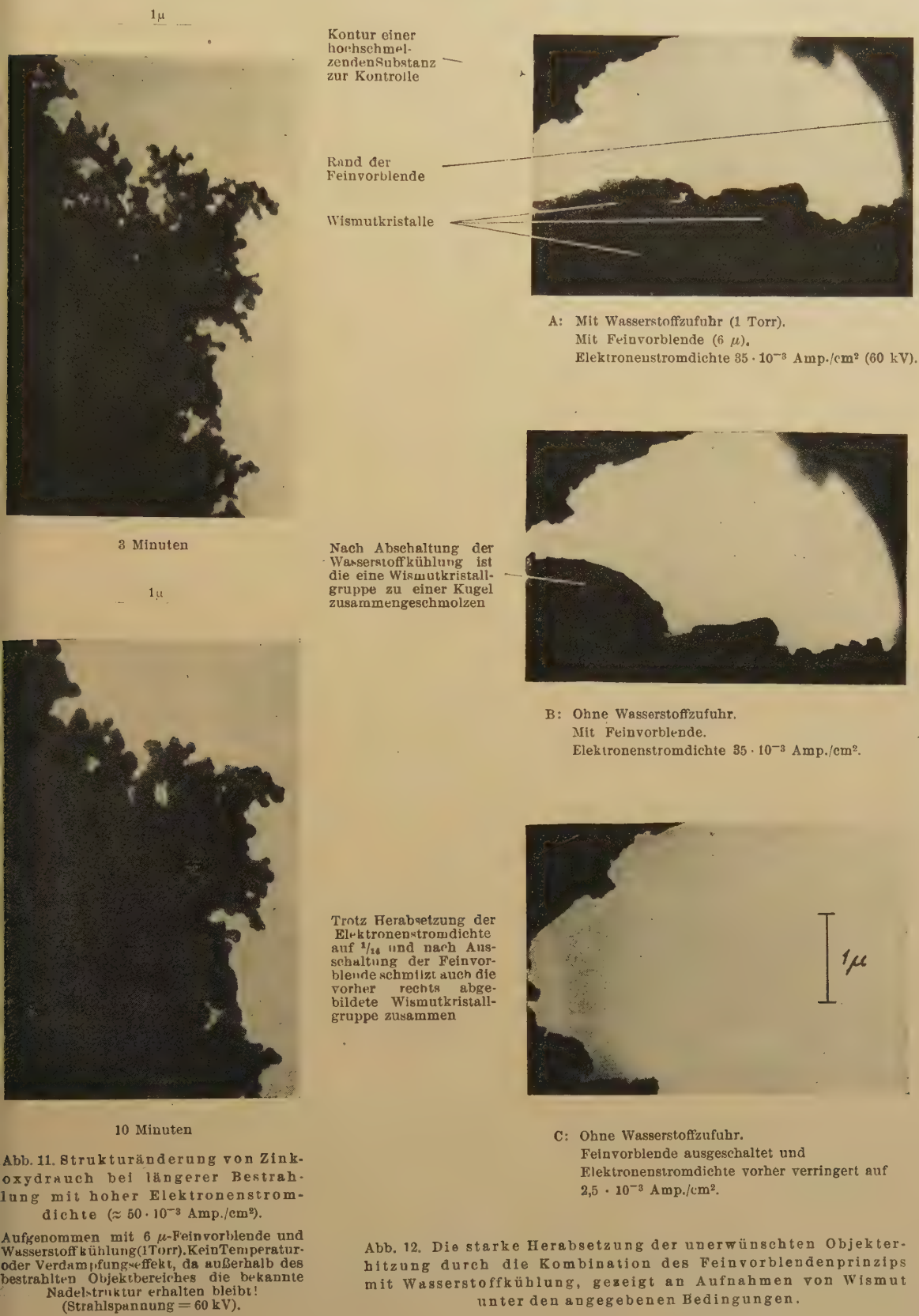
die bekannte Kristallnadelstruktur⁶⁾ des hier abgebildeten Zinkoxydrauches erhalten, wie weitere bei nur kurzer Strahleinwirkung gewonnene Elektronenbilder erkennen ließen.

Nach den angedeuteten Beobachtungen bleibt nur die Erklärung übrig, daß es sich hier um das Sichtbarwerden der Wirkung eines photochemischen Prozesses handelt. Daß infolge der am Objekt so außerordentlich intensiven Elektronenstrahlung Objektveränderungen durch photochemische Prozesse bei der übermikroskopischen Forschung sehr viel häufiger sind als man bisher annahm, muß aus zahlreichen weiteren Beobachtungen an verschiedenen Objekten unter Einsatz der Feinvorblende gefolgert werden. Als Ursache für „Kunstprodukte“ müssen Vorgänge der hier beobachteten Art ebenso aufmerksam kontrolliert werden, wie man bisher die Objektveränderungen durch die unerwünschte Objekterhitzung zu verfolgen hatte.

Eine wichtige Folge der hier beschriebenen Einrichtungen besteht darin, daß bei gleicher Elektronendichte Kollodium-Objektträgerfolien benutzt werden können, deren Dicke etwa 30—50 Proz. der bisher üblichen Dicke beträgt, ohne daß diese Folien als Folge einer unerwünschten Objekt- oder Objektträgererhitzung zerreißen. Diese Tatsache ist sehr willkommen, denn sie erleichtert die Abbildung feinsten, durch den Fortschritt des Auflösungsvermögens sichtbar werdender Partikel mit ausreichendem Kontrast. — Eine Aufgabe, die im Zuge der Weiterentwicklung große Bedeutung hat, liegt darin, die Dicke der Objektträgerfolien noch mehr herabzusetzen. Aus der Betrachtung des langsam fortschreitenden Aufreißen von besonders dünnen Kollodiumfolien bei Betrieb mit Feinvorblende und Wasserstoffkühlung gewinnt man den Eindruck, daß es sich auch hierbei um eine Änderung von Objekteigenschaften (in diesem Falle der Zerreißfestigkeit) unter dem Einfluß eines photochemischen Prozesses handelt, denn das Aufreißen tritt nur in den von der Feinvorblende nicht abgeschatteten Folienbereichen auf. Diese Zusammenhänge lassen es aussichtsreich erscheinen, für die Abbildung feinsten Objektartikel dünnste photochemisch weniger empfindliche anorganische Objektträgerhäutchen zu benutzen.

Die starke Herabsetzung der unerwünschten Objekterhitzung durch die Kombination

⁶⁾ Vgl. z. B. Abb. 291 in M. v. Ardenne „Elektronen-Übermikroskopie“ (Berlin 1940).



des Feinvorblendenprinzips mit Wasserstoffkühlung veranschaulicht die Aufnahme-reihe Abb. 12 an Wismutpartikeln.

Um eine genauere Unterlage über den erzielten Fortschritt und seine Aufteilung auf die verschiedenen Maßnahmen unter den praktisch herrschenden Bedingungen zu erhalten, wurden die in Tabelle I zusammengestellten Messungen durchgeführt. Die Elektronendichte wurde hier jeweils kurzzeitig so weit gesteigert, bis ein Anschmelzen ein- und derselben Wismutkristallgruppe

Tabelle I. Messungen über die zum Schmelzen feinsten Wismutkristalle bei den verschiedenen Betriebsweisen benötigten Elektronenstromdichten am Objekt.

Betriebsweise	Elektronenstromdichte in Amp./cm ²	Auffängerstrom bei benutzter Vorblende
A Ohne Wasserstoffzufuhr Ohne Feinvorblende	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,3 μ Amp.
B Mit Wasserstoffzufuhr Ohne Feinvorblende	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,5 μ Amp.
C Ohne Wasserstoffzufuhr Mit Feinvorblende	$35 \cdot 10^{-3}$	7 μ Amp.
D Mit Wasserstoffzufuhr Mit Feinvorblende	$100 \cdot 10^{-3}$	20 μ Amp.

Strahlspannung = 60 kV. Wasserstoffdruck $\approx$ 1 Torr. Feinvorblende $\approx$ 6 μ Durchmesser.
Objekt: Wismut (Schmelzpunkt 271° C), Einkristall im Mörser fein zerrieben, dann mit Amylopektin an Cu-Gazeobjektträger angeklebt. Partikelgrößen siehe Aufnahmen.

sichtbar wurde und der zugeordnete maximale Auffängerstromwert bestimmt. Wir sehen, daß unter den physikalischen Bedingungen dieses Objektes bei Anwendung der Feinvorblende und Wasserstoffkühlung die Elektronenstromdichte am Objekt auf den sechzigfachen Wert gesteigert werden darf, bis bei nahezu gleichgebliebenem Objekt die gleiche Aufheizung (auf 271° C) erfolgt. Nach den theoretischen Abschätzungen müßte der durch die neuen Maßnahmen erschlossene Fortschritt sogar noch über zehnmal größer sein. Das Zurückbleiben hinter den theoretischen Werten dürfte u. a. in der schon erwähnten und zurzeit noch nicht ganz vermiedenen Objektaufheizung durch Heißwerden der Feinvorblende begründet liegen.

V. Zusammenfassung

Mit Hilfe der Objektreaktionskammer gelingt es bekanntlich, in der unmittelbaren Umgebung des Objektes Gasdrucke der Größenordnung 1 Torr aufrechtzuerhalten, ohne daß die Güte der Abbildung im Uebermikroskop leidet. Eine auf diese Weise herbeigeführte, gut wärmeableitende Wasserstoffatmosphäre konnte bisher eine wirksame Kühlung des Objektes nicht bewirken, weil die Objektträgerblende durch den Elektronenstrahl mit aufgeheizt wurde und der Kühlungseffekt ganz oder teilweise aufgehoben wurde durch die Wirkung vom Elektronenstrahl im Wasserstoff erzeugter sekundärer Korpuskeln (Ionen, Elektronen). Bei gleichzeitiger Anwendung des in einer vorausgegangenen Arbeit angegebenen Prinzips der Feinvorblende, das ebenfalls der Minderung unerwünschter Objekterhitzung dient, gelingt es, die Erhitzung des Objektträgers zu vermeiden und die Zahl der auf das Objekt auftreffenden sekundären Korpuskeln so herabzusetzen, daß sie nicht mehr stören. Die Wirkung der Feinvorblende in Kombination mit einer kühlenden Wasserstoffatmosphäre im Objekt-raum wird theoretisch abgeschätzt und in mehreren Bildreihen an empfindlichen Objekten gezeigt. Die praktische Ausführung der fest mit dem Universal-Elektronenmikroskop verbundenen Kühleinrichtung und ihre sehr einfache Handhabung wird besprochen. Anhand von Messungen und Beobachtungen über den Schmelzbeginn von feinsten Wismutkristallen ergibt sich, daß unter den physikalischen Bedingungen dieses Objektes nach Einschaltung der Kombination Feinvorblende (6 μ) und Wasserstoffkühlung (1 Torr) die Elektronendichte am Objekt auf den sechzigfachen Wert gesteigert werden darf, bis die gleiche Objekttemperatur sich einstellt.

* * *

Dem früheren Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Prof. Dr. P. Thiesen, sowie der früheren Deutschen Forschungsgemeinschaft hat der Verfasser für wirksame Unterstützung zu danken.

* * *

Die osmotische und zeolithische Bindung der flüchtigen Phase¹⁾

Von E. Gruner (Clausthal)

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Mai 1948)

A. Uebersicht über die Bindungsmöglichkeiten der flüchtigen Phase, vor allem des Wassers

Die Bindungskräfte zwischen schwer- und leichtflüchtiger Phase einer Verbindung oder eines Systems zeigen sich in der Art und Weise des Austrittes des flüchtigen Bestandteils aus diesen Systemen. Die Erkenntnisgrundlagen hierfür sind fast ausschließlich an Hydraten studiert worden, so daß zu ihrer Charakteristik vorwiegend auch nur hydratische Systeme herangezogen werden können. Maßgebend für die Beurteilung ist zunächst die Form der dynamischen Dampfdruck-Kurven beim isothermen oder isobaren Abbau. Man kann im wesentlichen vier Typen der Wasserbindung bei anorganischen Stoffen unterscheiden, die in der verschiedensten Weise miteinander verknüpft sein können, und bei denen es alle möglichen Uebergänge und Mischtypen gibt²⁾ (Abb. 1). Im einzelnen sind diese vier Typen charakterisiert:

1. Chemisch gebundenes Wasser

Definierte Kristallhydrate drücken sich in der Abbaukurve durch die Ausbildung einer mehr oder weniger deutlichen Treppenkurve aus, deren bestimmende Daten Endwerte darstellen, sofern es sich um stabile Phasen handelt. Dem stöchiometrisch definierten Hydrat entspricht in der isobaren Abbaukurve die Horizontale, beim isothermen Abbau die Vertikale, während die ergänzenden Kurventeile das zweiphasige Gebiet im Bodenkörper darstellen. Liegen gesättigte Mischkristalle vor, so existieren außer den definierten Hydrate darstellenden Geraden noch andere, deren Schnittpunkte mit der n-Koordinate keiner stöchiometrisch definierten Zusammensetzung entspricht. Die Verbindungsstücke der Kurvengeraden sind geneigte Kurventeile und deuten ungesättigte Mischkristalle an. Die Länge der Mischkristallgeraden ist ein reziprokes Maß für den Grad der Mischbarkeit derart, daß beim Vorliegen einer lückenlosen Mischkristallreihe

nur eine gekrümmte Abbaukurve resultiert (Abb. 2).

Sinkt in diesen Systemen die Kristallitengröße bis zum Verschwinden der Röntgeninterferenzen, so liegen zwar definierte, aber amorphe Hydrate vor, die auch im Falle von Hydratgemischen allen Erfahrungen nach nur eine Phase darstellen, wenngleich auch Fälle bekannt sind, daß gewisse amorphe Oxydhydrate sich nach Löslichkeitsversuchen als physikalisch inhomogen erwiesen haben³⁾. Das System wird dann immer mehr das Gepräge vollkommener gegenseitiger Löslichkeit annehmen, und die Abbaukurve wird eine mehr oder weniger gleichmäßig gekrümmte Linie darstellen, weil die statistische Verteilung der Moleküle der niederen Hydratstufe innerhalb der höheren einer festen Lösung zweier amorphen Phasen gleichkommt. Im Extremfalle allerdings, d. h. bei Annahme zweier amorpher Phasen im Bodenkörper müßte der Kurvenverlauf der Slo-nimischen Gleichung⁴⁾ gehorchen:

$$p = \frac{m}{1-m} \cdot K \quad (1)$$

wobei p der Wasserdampfdruck des Systems, m die Anzahl der Mole des höheren Hydrates, (1-m) die Anzahl Mole des niederen Hydrates im Bodenkörper bedeuten.

Tritt gleichzeitig eine so starke Auflockerung der amorphen Substanz ein, daß die innere Oberfläche „permutoide Struktur“⁵⁾ annimmt, daß also die Wassermoleküle keine chemische Beeinflussung mehr erfahren, so liegt hier ein Uebergang zur osmotischen Wasserbindung vor (den „Uebergängen“ ist in Abb. 1 besonderer Wert beigelegt).

2. Sorptionswasser

Von allen übrigen Wasserbindungen unterscheidet sich die adsorptive durch ihre Beschränkung auf die Oberfläche. Im Idealfalle entspricht die von einer Oberfläche aufgenommene Wassermenge der Freundlich'schen Adsorptionsisotherme⁶⁾

³⁾ E. Müller, Z. physik. Chem. **110**, 372 (1924); R. Fricke, Z. physik. Chem., **113**, 252 (1924).

⁴⁾ Ch. Slonim, Z. Elektrochem., **36**, 439 (1930); G. F. Hüttig, Z. Elektrochem., **37**, 631 (1931).

⁵⁾ H. Kautsky, G. Herzberg, Z. anorg. allg. Chem., **147**, 81 (1925).

⁶⁾ Über die Adsorption und ihre Gesetze vgl. A. Lottermoser, Kurze Einführung in die Kolloidchemie unter bes. Berücksichtigung der anorganischen Kolloide (Dresden und Leipzig 1944), S. 91 ff.

¹⁾ Ein Teil des Inhaltes wurde vorgetragen auf der Tagung des Ortsverbandes Harz der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der Britischen Zone e. V. am 5. 3. 48, in Clausthal-Zellerfeld.

²⁾ G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **58**, 44 (1932); R. Fricke, G. F. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate (Leipzig 1937), 553 ff. Vgl. a. das Schema der Wasserbindung in anorganischen Stoffen bei R. Büll, Z. angew. Chem., **49**, 145 (1936).

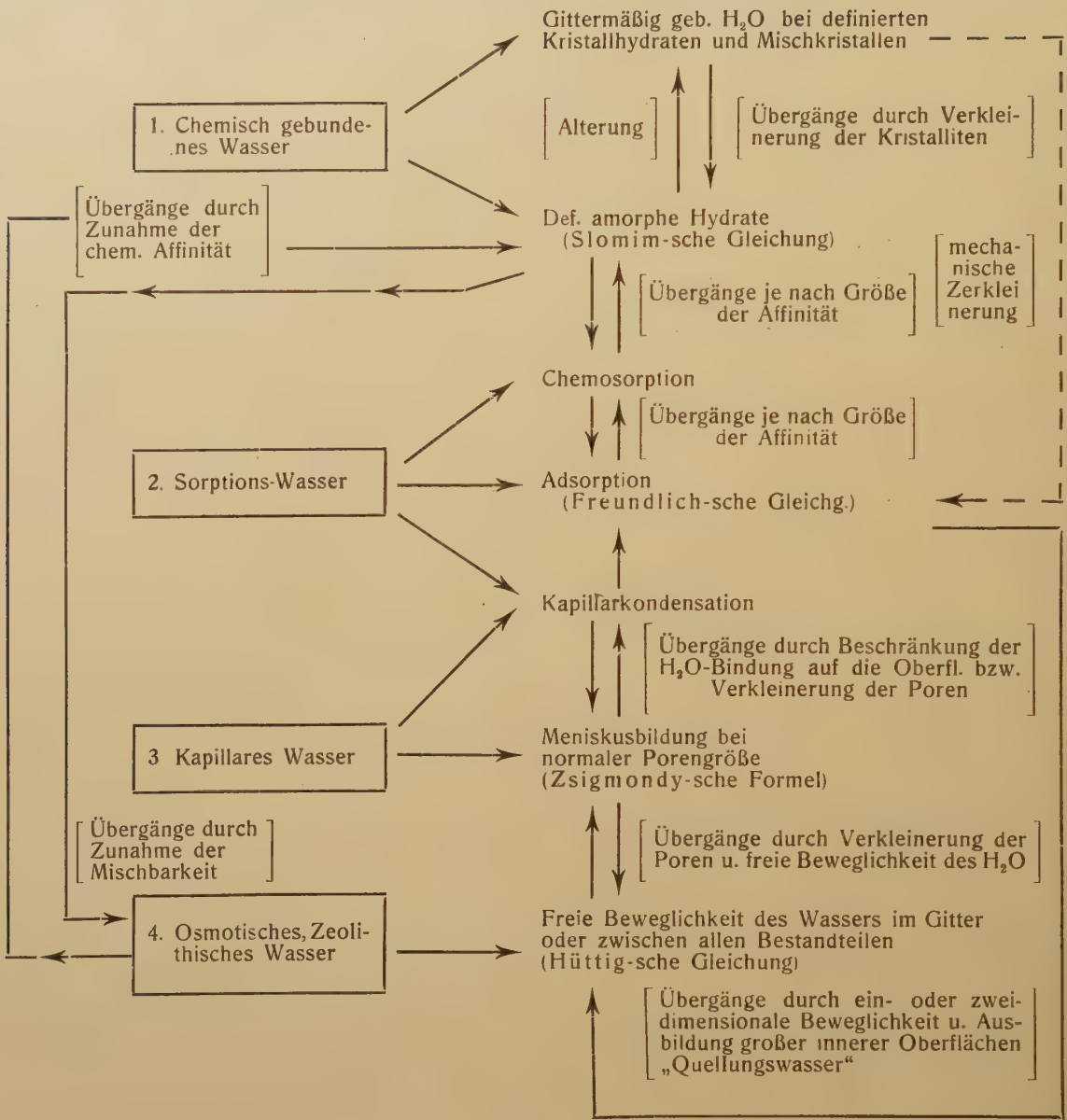


Abb. 1

Systematik der Wasserbindung in anorganischen Stoffen

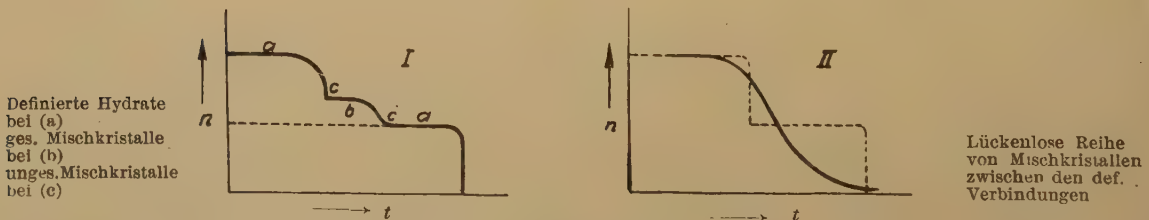


Abb. 2

Abbaukurven von Mischkristallen (isobar)

$$\frac{x}{m} = K \cdot c^{1/p} \quad (2)$$

worin $\frac{x}{m}$ die aufgenommene Menge des adsorbierten Stoffes (H_2O), c die Gleichgewichtskonzentration der einwirkenden Lösung (z. B. Wasserdampf in Luft), K und p Konstanten sind.

Uebergänge bestehen zu den amorphen definierten Hydraten durch Vergrößerung der chemischen Affinität, wobei die durch Chemosorption gebildeten Adsorptionsverbindungen Vorstufen von chemischen Verbindungen darstellen⁷⁾. Ein typischer Fall des allmählichen Ueberganges von adsorptiv gebundenem Wasser in chemisch gebundenes liegt bei den MoO_3 -Hydraten vor, so daß die Abbaukurve gealterter Gele zwar keine ausgesprochene Treppenform, wohl aber Andeutungen dazu zeigt⁸⁾. Vergrößert sich die Oberfläche derart, daß jeder Baustein der betreffenden Verbindung an der inneren Oberfläche liegt, wie das bei den permutoiden Strukturen der Fall ist, oder wenn das adsorbierte Wasser nicht an der Oberfläche ortsfest gebunden ist, sondern ein- oder zweidimensional beweglich bleibt, etwa im Sinne der Systeme von M. Volmer und G. Adhikari⁹⁾ oder von G. M. Schwab und E. Pietsch¹⁰⁾, so geht die adsorptive Bindung in die osmotische über. Bei gewissen Stoffen mit Schichtgitterstruktur vermag das Adsorptionswasser in definiert mehrfach-molekulare Schichten zwischen die Schichtebenen der festen Phase einzudringen, das Gitter senkrecht dazu aufzuweiten und ganz eigenartige Quellungserscheinungen hervorzurufen, wobei die Kationenbelegung der Schichtebenen maßgeblich an der Ausbildung der H_2O -Zwischenlagen beteiligt ist. Die Eigenschaften dieses Quellungswassers haben U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm¹¹⁾ beim Montmorillonit, den Bentoniten usw. beschrieben. Der Abbau des Quellungswassers ergibt eine gleichmäßig gekrümmte Kurve, und wird als osmotisch angesehen. Daß aber auch Beziehungen zwischen der rein chemischen Hydratwasser-

bindung und der adsorptiver bestehen, haben A. Simon und O. Fischer¹²⁾ gezeigt, indem es ihnen gelang, aus dem kristallinen Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch intensives Verreiben mit Quarzsand, also durch eine rein mechanische Beanspruchung, 1 Mol Wasser aus dem Gitter „herauszuquetschen“, etwa nach $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, das jetzt viel leichter entfernbar ist und als adsorptiv gebunden erkannt wurde. Einen ähnlichen Fall beschreiben A. Simon und H. Knauer¹³⁾ beim Nickelsulfat-Heptahydrat, das bereits beim einfachen Zerreiben in das Hexahydrat übergeht.

Im allgemeinen handelt es sich bei der sorptiven Bindung nur um sehr geringe Substanzmengen. Infolge der Ausbildung starker zwischenmolekularer Kräfte bei hohen Temperaturen erweisen sich besonders die „letzten Anteile“ der flüchtigen Phase bei deren Abtreibung als adsorptiv und sehr fest gebunden, so daß oftmals außerordentlich hohe Temperaturen notwendig sind, sie vollkommen zu entfernen; und oftmals ist dies überhaupt nicht möglich, weil die flüchtige Phase bei diesen Temperaturen mit der festen unter Bildung ganz neuer Stoffe reagiert. Der schweren Entfernbarkeit entsprechend laufen die Entwässerungskurven vieler Systeme deshalb in einen der Abszissenachse nur ganz allmählich sich nähernden Kurvenzug aus (Abb. 3).



Abb. 3 Abbaukurve von adsorptiv gebundenem Wasser (isobar)

3. Kapillares Wasser

Während bei der Adsorption nur die Oberfläche der festen Phase mit einer wenige Moleküldurchmesser starken Schicht des verdichteten Gases belegt ist, sind bei der Kapillarkondensation¹⁴⁾ die Hohlräume der festen Phase vollkommen mit dem verflüssigten Gas ausgefüllt, deren Form und Größe sehr verschieden sein kann¹⁵⁾. Man muß jedoch annehmen, daß die unmittelbar an der

⁷⁾ E. Wedekind, H. Wilke, Kolloid-Z. 34, 83, 283 (1924).

⁸⁾ G. F. Hüttig, B. Kurre, Z. anorg. allg. Chem., 126, 167 (1923).

⁹⁾ M. Volmer, G. Adhikari, Z. Phys. Chem., 119, 46 (1926); M. Volmer, Z. Elektrochem., 35, 555 (1929).

¹⁰⁾ G. M. Schwab, E. Pietsch, Z. Elektrochem., 35, 573 (1929).

¹¹⁾ U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Z. angew. Chem. 47, 539 (1934); Z. Kristallogr. A 86, 340 (1933).

¹²⁾ A. Simon, O. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. 185, 101 (1930).

¹³⁾ A. Simon, H. Knauer, Z. anorg. allg. Chem. 242, 375 (1939).

¹⁴⁾ P. Kubelka, Z. Elektrochem. 37, 637 (1931).

¹⁵⁾ Über die Zusammenhänge zwischen Kapillarform und Verdunstung s. K. Schultze, Kolloid-Z. 36, 65 (1925).

Substanzoberfläche gelegenen Wassermoleküle adsorptiv gebunden sind, zumindest in einer Schichtdicke von der Größenordnung des Durchmessers eines Wassermoleküls. Wasserdampfdruck und Weite der Kapillare stehen in gegenseitiger Abhängigkeit, die durch die Zsigmondysche Formel¹⁶⁾ bzw. durch die Thomsonsche Gleichung¹⁷⁾ zum Ausdruck kommt:

Zsigmondy	Thomson
$r = 2T \cdot \frac{s_0}{s} \cdot \frac{1}{p_0 \cdot \ln \frac{p_0}{p}} \quad (3)$	$\ln \frac{p'}{p} = \frac{2 \sigma M}{R T D \rho} \quad (4)$
r = Radius d. Kapillaren	$p = p_0$ b. Zsigmondy
T = Oberflächenspannung der imbibierten Flüssigkeit in Dyn	$p' = p$ " "
s = Dichte H_2O	$\rho = r$ " "
s_0 = Dampfdichte d. H_2O an ebener Oberfl.	$\sigma = T$ " "
p = Dampfdruck an der Oberfl. des Meniskus in den Kapillaren	M = Molekulargewicht der Flüssigkeit
p_0 = Dampfdruck an ebener Oberfläche	$R = 83,16 \cdot 10^6$

Infolge Alterungs- und Schrumpfungsvorgängen in den Kapillaroberflächen, aber auch aus dem allgemein gültigen Prinzip heraus, daß größere Partikelchen immer auf Kosten kleinster wachsen, vermindert sich der Durchmesser der Kapillaren stetig beim Abbau. Wird er so klein, daß eine Meniskusbildung in ihnen nicht mehr möglich ist, was bei etwa 10^{-7} cm der Fall ist, so ändert sich der Charakter der Wasserbindung: Wird das Wasser ortsfest fixiert, so geht sie in die adsorptive Bindung über, gestattet es die Struktur der Substanz, daß das Wasser in ihr frei beweglich bleibt, so resultiert die osmotische Wasserbindung. Demzufolge ändert sich auch im ersten Falle der Charakter der Abbaukurve am Ende des Abbaues, indem diese langsam ausläuft. Der Zustandsänderung der Kapillaren entspricht dann auch ein anders verlaufender Kurvenzug bei der Wiederwässerung (Abb. 4).

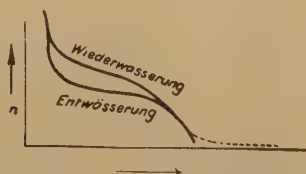


Abb. 4 Abbaukurven von kapillar gebundenem Wasser (isobar)

¹⁶⁾ R. Zsigmondy, G. L. Anderson, Z. physik. Chem. 88, 191 (1914).

¹⁷⁾ W. Thomson, Philos. Mag. [4] 448 (1871).

4. Osmotisches bzw. zeolithisches Wasser

Die Namengebung bezieht sich einmal auf die Tatsache, daß diese Bindungsart des Wassers bei den Zeolithen, den natürlichen kristallinen Alkali-Aluminium-Hydrosilikaten zuerst beobachtet wurde¹⁸⁾. Auch andere Stoffe enthalten zeolithisches Wasser, so z. B. die Oxalate der Seltenen Erden, Alkali-Aluminium-Doppeloxalate, Alkali(Erdalkali)-Uranyl-Phosphate (Autunite) usw. Sie beruht weiterhin darauf, daß das Wasser in diesen Substanzen denselben Gesetzen unterliegt, wie sie für Lösungen gelten, in denen der osmotische Druck herrscht, d. h. dem osmotischen oder Raoult'schen Gesetz¹⁹⁾:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{n}{n'} \quad (5)$$

wobei p = Dampfdruck des reinen Wassers, p_0 = H_2O -Dampfdruck der betreffenden Substanz, n = Anzahl der Mole des gelösten Stoffes, n' = Anzahl der Mole H_2O auf 1 Mol feste Phase bedeuten.

Die Substanzen, die diesen Gesetzen gehorchen, folgen ihm in den weitaus meisten Fällen nur mit der Einschränkung, daß der Wert n/n' von einer Konstante abhängig ist, die im Idealfalle gleich 1, meist aber größer als 1 ist. Damit erhält die osmotische Formel die Form

$$\ln \frac{p_0}{p} = K \cdot \frac{n}{n'} \quad (6)$$

und wird als Hüttigsche Gleichung bezeichnet. Der Idealfall mit $K = 1$ ist allerdings nur selten realisiert²⁰⁾.

Mit der Unterordnung unter das osmotische Gesetz dokumentieren sich diese Verbindungen als feste Lösungen, wobei das Wasser das Lösungsmittel, die feste Phase der gelöste Stoff ist. Als Ursache für das Verhalten des Wassers in diesen Stoffen ist dann der osmotische Druck anzusehen, der in diesen Systemen herrscht. Während es sich aber bei Lösungen, in denen der osmotische Druck wirksam ist, um sehr verdünnte Lösungen handelt, liegen hier höchst konzentrierte Lösungen vor. Je konzentrierter diese sind, desto mehr machen sich aber richtende Kräfte zwischen den Molekülen bemerkbar, die man nicht mehr vernachlässigen kann.

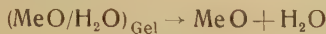
¹⁸⁾ G. Tammann, Z. physik. Chem. 27, 323 (1898); E. Löwenstein, Z. anorg. Chem. 63, 69 (1909).

¹⁹⁾ G. F. Hüttig, Fortschr. Chem. Physik. physik. Chem. 1, 18 (1924); G. F. Hüttig, Kolloid-Z. 58, 44 (1932).

²⁰⁾ G. F. Hüttig, E. v. Wittgenstein, Z. anorg. Chem. 171, 341 (1928).

sigen kann, wie man dies bei sehr verdünnten Lösungen zu tun gewohnt ist. Richtende bzw. chemisch beeinflussende Kräfte werden danach in osmotischen Systemen eine bedeutende Rolle spielen²¹⁾.

Im allgemeinen kann der Alterungsvorgang eines Gels nach zwei Richtungen hin verlaufen²²⁾: Führt die Alterung zur Abstoßung des Wassers (in der extremsten Form zu einer Synaerese) nach der allgemeinen Reaktionsgleichung



so wird der Dampfdruck des Systems mit der Alterung steigen, weil das freie Wasser einen höheren Dampfdruck hat als das osmotisch gebundene. In der Hüttigschen Gleichung

$$K = \ln \frac{p_0}{p} \cdot \frac{n'}{n} \quad (7)$$

ist damit die Konstante K des Alterungsproduktes kleiner als die des frischen Präparates. Als Beispiel eines solchen Alterungsprozesses können u. a. die Systeme $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ²³⁾, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ²⁴⁾, $\text{ZrO}_2/\text{H}_2\text{O}$ oberhalb 150°²⁵⁾ genannt werden. Verläuft der Alterungsweg aber in Richtung einer chemischen Bindung des Wassers, etwa nach



so sinkt der Dampfdruck der gealterten Verbindung, und K wird größer, und zwar um so mehr, je ausgeprägter die chemische Beeinflussung des Wassers erfolgte. Das ist der Fall bei vielen Systemen Oxyd/Wasser, z. B. bei $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ ²⁶⁾, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ ²⁷⁾, wobei die Alterung aber auch, wie dies bei $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ beobachtet wurde, unter gewissen Bedingungen beide Wege einschlagen kann, indem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ ²⁸⁾ entweder in Hämatit oder in Goethit übergeht. Die Vergrößerung der K -Werte durch chemische Beeinflussung würde andererseits bedeuten, daß die Wassermoleküle im Falle $K = 1$ keinerlei chemische Funktionen zu erfüllen haben und

ohne festen Platz im Gitter sind, weshalb man das Wasser in den osmotischen Systemen auch als „vagabundierende Bestandteile“ bezeichnet hat²⁹⁾.

Naturgemäß sind es die jüngsten Zustände eines Gels, die die ideale osmotische Wasserbindung bevorzugen; denn hier sind seine Bestandteile noch keiner Ordnung unterworfen, und das Wasser hat noch keine Gelegenheit gehabt, in das bei der Alterung entstehende Kristallgefüge einzutreten bzw. eine molekulare Ordnung zu erlangen. Nach G. F. Hüttig³⁰⁾ kann man sogar vermuten, daß in den jüngsten Gelzuständen sich das Wasser zwischen die Atome eines Metall-oxyd-Moleküls einlagert oder wenigstens zwischen ihnen hindurch passieren kann und so die einzelnen Atome des gleichen Moleküls in größerer Entfernung voneinander hält. Ein solcher Zustand würde einer festen Lösung zwischen fester Phase und Wasser entsprechen, womit der ideale osmotische Zustand realisiert wäre. Die Gültigkeit der osmotischen Gesetze für den Abbau derartiger Systeme bedingt eine gleichmäßig gekrümmte Kurvenform (Abb. 5). Der Einfluß der K -Werte macht sich derart bemerkbar, daß die Krümmung mit steigenden K -Werten immer flacher wird. Beispiele hierfür sind:

- | | |
|---------------|--|
| $K \approx 1$ | sehr junge Gele $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ |
| ≈ 2 | $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ |
| ≈ 3 | $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{O}$, amorphe Fe_2O_3 -Hydrate |
| ≈ 4 | $\text{ZrO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{ThO}_2/\text{H}_2\text{O}$ |

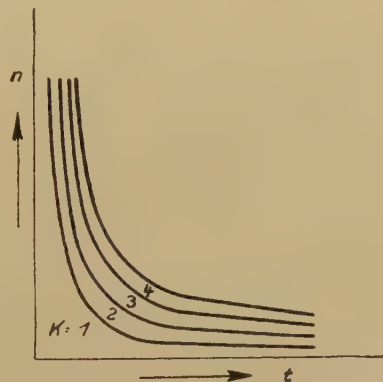


Abb. 5 Osmotische Abbaukurven (isobar) nach G. F. Hüttig

Im allgemeinen neigen ausgesprochen amphotere Hydrate dazu, der osmotischen Gleichung zu folgen: je saurer oder alkalischer sie sind, desto mehr geht die osmotische Wasserbindung in eine andere über. Bei

²¹⁾ E. Heymann, Z. anorg. Chem. 207, 257 (1932); E. Gruner, Z. anorg. Chem. 221, 142 (1934).

²²⁾ G. F. Hüttig, H. Garside, Z. anorg. Chem. 179, 49 (1929).

²³⁾ A. Gutbier, G. F. Hüttig, H. Döbling, Ber. 59, 1232 (1926).

²⁴⁾ F. Allam, Diss. (Jena 1927).

²⁵⁾ A. Simon, O. Fischer, Z. anorg. Chem. 185, 130 (1930).

²⁶⁾ G. F. Hüttig, E. v. Wittgenstein, Z. anorg. Chem. 171, 323 (1928).

²⁷⁾ A. Simon, O. Fischer, Z. anorg. Chem. 185, 107 (1930).

²⁸⁾ G. F. Hüttig, H. Garside, Z. anorg. Chem. 179, 49 (1929).

²⁹⁾ G. F. Hüttig, Fortschr. Chem., Physik. physik. Chem. 18, 16 (1924).

³⁰⁾ G. F. Hüttig, Kolloid-Z. 58, 44 (1932).

$\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ herrscht bereits die kapillare Wasserbindung vor³¹⁾. Den Uebergang dieser beiden Wasserbindungsarten ineinander formulierten A. Simon und E. Thaler³²⁾, indem sie in der Zsigmondyschen Gleichung (3) die Oberflächenspannung $2T$ durch die Ramsay-Shieldsche Beziehung $T = \frac{1}{2} r \cdot s \cdot h$ zwischen Kapillarradius (r), kapillarer Steighöhe (h) und Flüssigkeitsdichte (s) ersetzen, so daß Formel (3) zu

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{h \cdot s_0}{p_0} \quad (8)$$

wird. Unter Ersatz der kapillaren Glieder durch solche, die osmotischen Vorgängen entsprechen, wird die rechte Seite der Gleichung (8) zum Ausdruck für die relative Dampfdruckerniedrigung

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{p_0 - p}{p_0} \quad (9)$$

die dann eine besonders einfache Form annimmt, wenn man sie durch das Verhältnis der Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes (n) zur Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels (n') ausdrückt und einen Proportionalitätsfaktor K zur Anwendung bringt. Daraus resultiert im Idealfalle die osmotische Gleichung

$$\ln \frac{p_0}{p} = K \frac{n}{n'} \quad (6)$$

Aus dem Bisherigen ergibt sich, daß Uebergänge von osmotisch gebundenem Wasser zu allen anderen Wasserbindungen bestehen; aus Abb. 1 ist dies herauszulesen. Die Uebergangsbedingungen sind in eckige Klammern gestellt.

B. Die osmotische Wasserbindung in Permutiten und Zeolithen

Die Deutung einer stufenlosen Abbaukurve ist verhältnismäßig unsicher und oftmals nicht ohne Willkür, vor allem dann, wenn es sich um Uebergangs- und Mischsysteme handelt. Das wurde klar erkannt an dem Abbau, den G. F. Hüttig und H. Garside³³⁾ an Eisenoxydhydraten durchführten, die zwar eindeutige osmotische Abbaukurven ergaben, bei denen es sich aber auf Grund von Röntgenuntersuchungen erwies, daß es sich um Goethit mit überschüssigem osmotischen Wasser handelte. G. F. Hüttig und H. Garside gelangten so zu

einer Modifizierung der Hüttigschen Gleichung, indem sie den an das Metalloxyd gebundenen Betrag an Wasser vom Gesamtbetrag zum Abzug brachten. Zu der gleichen Notwendigkeit gelangte E. Gruner³⁴⁾ bei der Berechnung der K -Werte der Permutite, die ebenfalls sowohl osmotische Wasserbindung, aber auch deutliche chemische Beeinflussungen und Bindungen eines Teiles dieses Wassers aufweisen. In gleichen Symbolen ausgedrückt, lautet die modifizierte Hüttigsche Gleichung

$$\ln \frac{p_0}{p} = K \cdot \frac{n}{n' - a} \quad (10)$$

wobei a den chemisch gebundenen Anteil des Wassers darstellt. War im Falle des Eisenoxydhydrates die Deutung der Abbaukurve durch Röntgenaufnahmen sichergestellt, so war dies im Falle der Permutite, die ja amorphe Substanzen darstellen, nur durch chemische und physikalisch-chemische Reaktionen möglich, die eine verschiedenartige Wasserbindung nachzuweisen gestatteten. Es ergibt sich somit, daß beim Vorliegen stufenloser Kurven eine einwandfreie Beurteilung des Charakters der Abbaukurven nur nach Heranziehung mehrerer Untersuchungsmethoden möglich ist. Selbst ein kontinuierlicher Verlauf der Abbaukurve schließt eine diskontinuierliche Wasserbindung nicht aus. Für amorphe Systeme gilt dies in besonderem Maße, weil hier auch noch das wichtige Hilfsmittel der Röntgenuntersuchung versagt³⁵⁾.

1. Permutite

Der Nachweis des chemisch gebundenen Wassers in den Permutiten kann auf verschiedenen Wegen geführt werden. Der einfachste Permutit hat die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Von Basenaustauschversuchen ausgehend, hat sich erwiesen, daß dieser Grundpermutit das Na-Salz einer komplexen Aluminium-Kieselsäure $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist, die durch Alkali in Permutit umgewandelt werden kann³⁶⁾:



Zugleich haben hydrolytische Versuche am Na-Permutit ergeben, daß sich genau $\frac{1}{3}$ des

³¹⁾ I. S. Andersson Z. physik. Chem. 88, 191 (1914).

³²⁾ A. Simon, E. Thaler, Z. anorg. Chem. 161, 113 (1927).

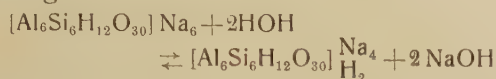
³³⁾ G. F. Hüttig, H. Garside, l. c.

³⁴⁾ E. Gruner, Z. anorg. Chem. 221, 142 (1934).

³⁵⁾ Für den Fall amorpher Oxydhydrate ist diese Forderung nach mehreren Untersuchungsmethoden von R. Fricke bereits gestellt worden (Z. angew. Chem. 42, 887 (1929)).

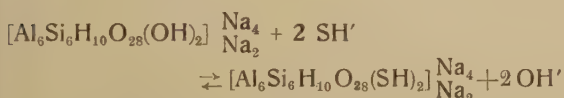
³⁶⁾ E. Gruner, E. Hirsche, Z. anorg. Chem. 202 337 (1931).

Permutitalkalis unter Bildung eines sauren Salzes ersetzen lassen³⁷⁾. Man ist so berechtigt, die Formulierung in der dreifachen Formelgröße vorzunehmen, womit eine für die Silikatchemie oft gestellte Forderung erfüllt ist³⁸⁾. Die Hydrolyse des Grundpermutites verläuft damit nach der Reaktionsgleichung



und die Formulierung des Grundpermutites selbst kann unter Berücksichtigung der leichteren Beweglichkeit zweier Alkaliionen als $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{12}\text{O}_{30}]\text{Na}_4$ erfolgen.

Bei Versuchen zur Umwandlung von Permutiten in Ultramarine³⁹⁾ hat sich nun ergeben, daß die Permutite nicht nur dem bekannten Kationenaustausch unterliegen, der ihnen den Namen gegeben hat, sondern auch einen Anionenaustausch erleiden, insofern, als der Permutit aus einer NaSH-Lösung SH' aufnimmt und dafür OH' in Lösung schickt: Er nimmt, für die dreifache Formelgröße berechnet, 2 Atome Schwefel auf, und zwar unter entsprechender Vergrößerung des p_{H} -Wertes der einwirkenden NaSH-Lösung. Das kann nur so zu deuten sein, daß nach



ein Austausch von OH' des Permutites gegen SH' der einwirkenden Lösung stattfindet. Besondere Beachtung verdient dabei die Uebereinstimmung der leichteren Beweglichkeit der beiden Alkaliionen und die Austauschbarkeit von ebenfalls 2 OH' gegen 2 SH'.

Es ist ferner seit längerer Zeit bekannt und durch A. Günther-Schulze⁴⁰⁾ und E. Gruner⁴¹⁾ eingehend untersucht worden, daß der Wassergehalt der Permutite (aber auch der Zeolithe) sich beim Basenaustausch reversibel derart ändert, daß das eingetauschte Kation sein Hydratationswasser mit in den Permutit hineinnimmt, wie

dies aus Tabelle 1 hervorgeht. Es mag hier erwähnt sein, daß die Hydratationspermutite mit 18 und 24 Molen H₂O keine stabilen Systeme darstellen, sondern einen Teil des Wassers wieder abgeben, um bei 12 Molen H₂O unter gewöhnlichen Bedingungen stabil zu sein.

Tabelle 1

Hydratationspermutite

Na-, K-, NH ₄ -, Ba-	Permutit enthalten 6 Mole H ₂ O		
Cu-, Mn-	" " "	18	" "
Ca-, Sr-, Ba-	" " "	24	" "

Dementsprechend gelten die Formulierungen:

$[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2]\text{Na}_6$	= 6 H ₂ O
$[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3$	= 18 "
$[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2][\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]_3$	= 24 "
$[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2][\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_2]_3$	= 12 "

Rechtfertigen diese Tatsachen allein schon die Annahme definierter amorpher Permutit-Hydrate, so wird dies noch erhärtet durch gewisse spezifische Eigenschaften, die diese Hydrate aufweisen. Während nämlich Kapillar- und Adsorptionswasser mittels Lösungsmitteln wie Aceton⁴²⁾ oder Dioxan⁴³⁾ entferntbar ist und das kapillare Wasser außerdem noch ausgefroren und dilatometrisch⁴⁴⁾ oder dielektrisch⁴⁵⁾ bestimmt werden kann, sprechen die Hydratationspermutite nicht auf diese Methoden an, wenigstens nicht auf die Behandlung mit Aceton⁴⁶⁾. Sie reagieren aber, ebenso wie die meisten Salzhydrate, sehr scharf auf die von W. Biltz und E. Rahlfs⁴⁷⁾ zuerst bei den Metallfluorid-Hydraten, später bei Kieselhydraten⁴⁸⁾ angewandte Methode der Extraktion mit flüsigem Ammoniak. Hierbei wird das Hydratationswasser der Permutite quantitativ entfernt und durch leicht abspaltbares Ammoniak ersetzt. Für die Permutite mit 12, 18 und 24 H₂O resultiert dann ein Permutit, der nur noch die 6 Mole H₂O des Grund-

⁴²⁾ R. Willstätter, H. Kraut, W. Fremery, Ber. 57, 1498 (1924); R. Schwarz, H. Richter, Ber. 62, 31 (1921).

⁴³⁾ L. Ebert, Z. angew. Chem. 47, 305 (1934); R. Büll, Z. angew. Chem. 49, 145 (1921).

⁴⁴⁾ H. W. Foote, B. Saxton, J. Amer. chem. Soc. 38, 588 (1916); 39, 1103 (1917).

⁴⁵⁾ O. Glemser, Z. Elektrochem. 44, 341 (1938); 45, 820 (1939).

⁴⁶⁾ E. Gruner, Z. anorg. allg. Chem. 204, 321 (1932).

⁴⁷⁾ W. Biltz, E. Rahlfs, Z. anorg. allg. Chem. 166, 351 (1927).

⁴⁸⁾ W. Biltz, E. Rahlfs, Z. anorg. allg. Chem. 172, 273 (1921); W. Biltz, G. A. Leherer, O. Rahlfs, Z. anorg. allg. Chem. 244, 281 (1940).

³⁷⁾ E. Gruner, Z. anorg. Chem. 202, 358 (1931).

³⁸⁾ W. Biltz, E. Rahlfs, Z. anorg. Chem. 172, 275 (1928).

³⁹⁾ E. Gruner, Z. anorg. Chem. 204, 232—248 (1932); E. Gruner, Fortschr. Mineral. 16, 329 (1931).

⁴⁰⁾ A. Günther-Schulze, Z. Elektrochem. 26, 472 (1920).

⁴¹⁾ E. Gruner, E. Hirsch, Z. anorg. Chem. 204, 321 (1932).

permutites enthält, das von flüssigem Ammoniak nicht herausgelöst wird:

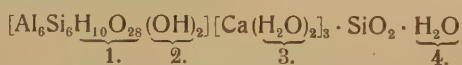
$[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2][\text{Ca}_3(\text{NH}_3)_2]_3$ bzw. nach Entfernung des Ammoniaks $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2]\text{Ca}_3$.

Bei Permutiten mit mehr als 2 Molen SiO_2 ist der Ueberschuß an SiO_2 gemeinsam mit weiterem Wasser angelagert, und zwar im Verhältnis der Meta- oder der Orthokieselsäure. Auch dieses Wasser wird durch Aceton oder durch Ausfrieren nicht verändert, wohl aber durch die Ammoniakextraktion. Das scheint im Gegensatz zu den Ergebnissen von W. Biltz und Mitarbeitern⁴⁹⁾ zu stehen, wonach Kieselhydrate vom Orthokieselsäure-Typus bei der Ammoniakextraktion so viel Wasser verlieren, daß ein Hydrat-Ammin $6\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1-3\text{NH}_3$) entsteht. E. Gruner⁵⁰⁾ konnte jedoch zeigen, daß dieses unterschiedliche Verhalten auf die Stabilisierung eines wenig polymeren Zustandes der Kieselsäure im hochpolymeren Grundpermutit zurückzuführen ist, wie ja auch anderweitig das chemische Reaktionsvermögen von Kieselgelen vom Alterungszustand abhängig ist⁵¹⁾.

Es ist somit also unzweifelhaft die Existenz von vier verschiedenen Arten der Wasserbindung in den Permutiten festgestellt:

1. unveränderliches Wasser des Grundpermutites,
2. gegen SH austauschbares Hydroxylwasser,
3. Hydratationswasser,
4. Kieselhydratwasser.

Schematisch dargestellt:



Aber gleichgültig, welchen Permutit man auch dem isothermen oder isobaren Abbau unterwirft, immer ergibt sich eine gleichmäßig gekrümmte Linie als Abbaukurve.

Wendet man diese Erkenntnisse auf Gleichung (10) an, und bringt alle beweglichen H_2O -Anteile (2.—4. des Schemas) vom Gesamtwert in Abzug, so zeigt sich, daß die K -Werte, die nach der Hüttigschen Gleichung beträchtlich über dem Wert 1 liegen, nach Anwendung der modifizierten Hüttigschen Gleichung (10) diesem wesentlich näher kommen und beim Grundpermutit sogar den Idealwert $K=1$ erreichen⁵²⁾ (Tab. 2).

⁴⁹⁾ s. Anm. 47) und 48).

⁵⁰⁾ s. Anm. 46).

⁵¹⁾ E. Gruner, J. Elöd, Z. anorg. Chem. 195, 269 (1931).

⁵²⁾ E. Gruner, Z. anorg. Chem. 221, 42 (1935).

Tabelle 2

K -Werte bei Permutiten

[t = Abbautemperatur, p = H_2O -Dampfdruck des Permutites, K = K -Wert nach Gleichung (6), K_m nach der modifizierten Gleichung (10)]

I. $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2]\text{Na}_6$

II. $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2][\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]_3$

III. $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2]\text{H}_8$

Permu- tit	t	p	K	K_m	t	p	K	K_m
I	100°	14	1,99	1,16	184°	15	2,45	0,87
		7	1,98	1,26		7	2,26	1,24
		4	2,12	1,25		4	2,21	0,95
		2	2,20	1,36		2	2,24	0,90
Mittel:		2,07	1,25	Mittel:		2,29	0,99	

II	t	K	K_m	t	K	K_m	t	K	K_m	
69°	2,79	0,92	100°	3,31	1,31	184°	4,18	2,11		
	3,18	1,15		3,46	1,51		4,04	2,31		
	3,56	1,34		3,60	1,68		4,00	2,47		
	4,05	1,58		3,84	1,86		4,09	2,62		
M = 3,39			1,24	M = 3,55		1,56	M = 4,09			2,46

III	t	K	K_m	t	K	K_m	t	K	K_m
77°	3,26	1,45	111°	3,74	1,98	160°	4,04	3,59	
	3,57	1,71		4,18	2,40		4,40	2,85	
	3,95	1,94		4,43	2,67		4,51	2,90	
	4,11	2,07		4,62	2,81		4,51	2,80	
	4,37	2,25							
M = 3,85			1,88	M = 4,24		2,46	M = 4,36		3,04

2. Zeolithe

Die Zeolithe sind die natürlichen, kristallinen Gegenstücke zu den künstlichen, amorphen Permutiten. Wenn auch das chemische und physikalische Verhalten der beiden Stoffklassen durchaus ähnlich ist, so liegt doch offenbar ein wesentlicher Unterschied darin, daß nach A. Günther-Schulze⁵³⁾ die Permutite Kationenleitfähigkeit zeigen, während nach O. Weigel⁵⁴⁾ die Leitfähigkeit bei den Zeolithen auf die Beweglichkeit des Wassers bzw. der OH-Ionen zurückzuführen ist. Das Entwässerungsverhalten beider ist aber völlig das Gleiche. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, definierte Hydratstufen bei den Zeolithen bzw. Diskontinuitäten in der Wasserbindung oder der Gitterbeständigkeit aufzufinden. Einige charakteristische diesbezügliche Arbeiten seien hier kurz erwähnt:

F. Rinne (Fortschr. Mineral. 3, 397 [1913]): Bei der Entwässerung ändert sich die relative Größe der Hauptbrechungsindices derart,

⁵³⁾ A. Günther-Schulze Z. Elektrochem. 25, 330 (1919), 26, 472 (1920).

⁵⁴⁾ O. Weigel, Z. Kristallogr. 58, 183 (1923).

daß die Winkel der optischen Achsen mehrmals durch Null gehen. Hierbei ergibt sich am Desmin, daß die optische Einachsigkeit jedesmal dann eintritt, wenn eine ganze Zahl von H_2O -Molekülen im Silikat vorhanden ist. A. Cavinato (Mem. Accad. naz. Lincei. [6] 2, 320 [1927]): Die Umwandlung von Mesolith in Meta-Mesolith⁵⁵⁾ (bei 240°) macht sich durch Veränderung der optischen Eigenschaften bemerkbar, obgleich die Struktur nicht wesentlich geändert wird.

M. H. Hey (Mineral. Mag. 23, 51 [1932]): Thomsonit geht bei der Entwässerung in eine andere Kristallform über (Meta-Thomsonit). Die Umwandlung ist irreversibel.

P. Gaubert (C. rend. 190, 802 [1930]): Bei der Umwandlung von Heulandit in Meta-Heulandit ($2 \text{ H}_2\text{O}$) tritt eine Gitterkontraktion ein, wodurch der Kristall die Fähigkeit zur Wiederwässerung verliert. Auch die optischen Eigenschaften ändern sich.

W. H. Taylor (Proc. Roy. Soc., London A 145, 80 [1934]): Die Zeolithstrukturen weisen Kanäle auf, die den Transport sowohl des Wassers als auch der Kationen ermöglichen. Diesen Kanälen, und nicht einer besonderen Wasserbindungsart, sind die Entwässerungseigentümlichkeiten der Zeolithe zuzuschreiben. Das Wasser nimmt solche Positionen ein, daß seine tetraedrisch angeordneten Bindungskräfte durch Sauerstoffionen und Kationen entsprechend abgesättigt sind.

W. H. Taylor, C. A. Meck, W. W. Jackson (Z. Kristallogr. 84, 373 [1933]): Die Wassermoleküle im Natrolith sind in Zickzack-Ketten parallel der C-Achse angeordnet.

M. H. Hey (Mineral. Mag. 24, 227 [1936]): Im Skolezit ($24 \text{ H}_2\text{O}$) sind 2 Gruppen von Wassermolekülen enthalten, und zwar eine leichtflüchtige von 16 Molen und eine schwerflüchtige von 8 Molen. Im Meta-Skolezit ($16 \text{ Moleküle H}_2\text{O}$) sind 8 Moleküle schwer- und 8 Moleküle leichtflüchtig.

J. Wyart (Bull. Soc. franç. Minéral. 56, 81 [1933]): Im Chabasit werden auf Grund von Röntgenaufnahmen zwei verschiedene Wasserbindungen angenommen derart, daß die Hälfte der H_2O -Moleküle den Ca^{++} zugeordnet zu denken sind.

M. H. Hey, F. A. Bannister (Mineral. Mag. 23, 243 [1932]): Natrolith enthält pro Elementärzelle 18 Mole H_2O . Bei der Ent-

wässerung bleibt er bis 12 Molen H_2O homogen. Er besteht dann aus wasserfreier Phase und einer Phase mit $12 \text{ H}_2\text{O}$.

W. D. Milligan, H. B. Weiser (J. physic. chem. 41, 1029 [1937]): Bei der Entwässerung von Natrolith ($2 \text{ H}_2\text{O}$) wird die Bildung eines Monohydrates, bei Skolezit ($3 \text{ H}_2\text{O}$) die eines Dihydrates beobachtet.

W. H. Taylor, St. Naray-Szabo (Z. Kristallogr. 77, 146 [1931]): Im Apophyllit ist das Wasser wahrscheinlich als OH' vorhanden, wie aus röntgenographischen Aufnahmen hervorgeht.

K. H. Scheumann (S. Sächs. Akad. Wiss. 73, 43 [1921]): Heulandit und wohl auch die übrigen Zeolithe haben nicht genau die Art der Wasserbindung, die man unter „zeolithischer Wasserbindung“ verstehen sollte. Bei den Zeolithen sind schon Neigungen zur chemischen Wasserbindung vorhanden.

O. Glemser (Naturwiss. 29, 769 [1941]): Da bei manchen Zeolithen nur ein kleiner Teil des Wassers freie Beweglichkeit hat, andere Zeolithe nur ortsfest gebundenes Wasser enthalten, kann man das zeolithische Wasser nicht allgemein als frei bewegliches Wasser bezeichnen. Die Beweglichkeit ist dem zeolithischen Wasser nicht eigentümlich.

W. Biltz, F. Specht (Z. anorg. Chem. 150, 10 [1926]): Das Mol-Volumen des Heulandites bleibt bei der Entwässerung bis zu einem Gehalt von etwa 3 Molen Wasser unverändert und sinkt bei weiterer Entwässerung zunächst langsam, dann rasch, wobei sich gleichzeitig auch Opazität und Farbe ändern. Auch bei der Entwässerung des CaSO_4 -Halbhydrates⁵⁶⁾ bleibt während des (zeolithischen) Wasseraustrittes das Molvolumen erhalten. W. Biltz und F. Specht legen deshalb dem zeolithischen Wasser das Postulat zugrunde, daß es bei seinem Eintritt in eine Verbindung keine Gitteraufweitung bedingt und bei seinem Austritt das Gitter räumlich unverändert läßt. Im Ca-Heulandit sind danach anscheinend nur drei Mole Wasser zeolithisch gebunden. Das würde etwa übereinstimmen mit den Ergebnissen von K. H. Scheumann⁵⁷⁾, der ebenfalls bei 3 Molen Wasser optische Diskontinuitäten bei Heulandit findet.

Die bei den Permutiten beobachtete Veränderlichkeit des Wassergehaltes beim Basen-

⁵⁵⁾ Meta-Zeolithe sind teilweise entwässerte Zeolithe, die durch H_2O -Aufnahme wieder vollständig regenerierbar sind (F. Rinne, Verh. Sächs. Akad. Wiss. 72, 12 [1920]).

⁵⁶⁾ G. Linck, H. Jung, Z. anorg. Chem. 137, 413 (1924).

⁵⁷⁾ K. H. Scheumann, Ber. Verh. Sächs. Ges. Wiss. 73, 1 (1921).

austausch tritt auch bei den Zeolithen ein⁵⁸⁾. Die mineralischen Zeolithe, die nur selten in definierter Grenzzusammensetzung vorliegen, und die meist durch teilweise Substitution hydratisierter Ionen gegen nicht oder anders hydratisierte Ionen oder umgekehrt ausgezeichnet sind, sind also stets Mischphasen und jedenfalls keine eindeutig definierten Hydrate. Sie werden es erst durch Basenaustausch mit den entsprechenden Salzlösungen. Es ist dies eine Sachlage, die die Mineralogie nur wenig beachtet hat, und der sicherlich viele irrtümliche Formulierungen und Angaben zu verdanken sind. Leider sind auch neuere mineralogische Formelsammlungen⁵⁹⁾ nicht frei von diesem Irrtum.

Auch bei den Zeolithen ist das Ammoniak-Extraktionsverfahren ein ausgezeichnetes Mittel, die Zugehörigkeit des Wassers zu den einzelnen Bestandteilen des Zeolithes festzustellen. Sie verhalten sich im wesentlichen wie die Permutite, doch liegt ein Unterschied darin, daß nach der Ammoniak-Behandlung kein ganzzahliges Mol-Verhältnis Zeolithrest/Wasser resultiert, sondern gebrochene Zahlen, die aber gut mit den Erfahrungen von W. Biltz und E. Rahlfs (l. c.) bei der Ammoniak-Extraktion vom Kieselhydraten übereinstimmen. Die Annahme, daß der kristallisierte Zeolith ein ebensolcher Stabilisator für den niedrigpolymeren Zustand der in ihm gelösten Kieselsäuren ist, wie dies offenbar die amorphen Permutite sind, ist hier nicht zutreffend.

Tabelle 3 enthält die Wassergehalte einiger Zeolithe, die durch Basenaustausch auf stöchiometrische Grenzzusammensetzung gebracht wurden, vor und nach der Ammoniak-Extraktion. Gleichzeitig sind in dieser Tabelle auch die Formulierungen angegeben, die Auskunft über die Wasserverteilung geben sollen. Wie früher, so muß auch hier betont werden, daß dies keine Konstitutionsformeln sein sollen.

In den Angaben der Tabelle 3 zeigt sich das Ammoniak-Extraktions-Produkt des Heulandites mit 2,66 Molen H_2O . Bedenkt man, daß bei den älteren Entwässerungsversuchen natürlicher Heulandit verwendet wurde mit isomorphem Ersatz von Ca^{++} durch Na^+ , daß also der natürliche Heulandit bestimmt weniger Wasser enthielt als 6 Mole, so kann man auch hierin eine gewisse Übereinstimmung erblicken.

Tabelle 3
Wassergehalte von Zeolithen vor und nach der Ammoniak-Extraktion

Zeolith auf 1 Al_2O_3	H ₂ O-Gehalt (Mole) vor nach NH ₃ -Ex- traktion		Verteilungsformel a) vor der Extraktion b) nach der Extraktion
Ca-Desmin 6 SiO_2 1 MeO	7,0	4,45	a) [$Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 4H_2O \cdot O$] [$Ca(H_2O)_2$] · H_2SiO_3
Ba-Desmin	5,1	4,28	b) [$Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 4H_2O \cdot O$] $Ca \cdot SiO_2 \cdot 0,33H_2O$
K-Desmin	4,9	4,26	
Na-Desmin	5,1	4,15	
Mn-Desmin	7,0	4,30	
Ca-Heulandit 7 SiO_2 1 MeO	6,0	2,78	a) [$Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot O$] [$Ca(H_2O)_2$] · $2H_2SiO_3$
Na-Heulandit	5,1	2,70	b) [$Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot O$] $Ca \cdot 2SiO_2 \cdot 0,66H_2O$
K-Heulandit	5,1	2,55	
Ca-Chabasit 4 SiO_2 1 MeO	7,0	1,58	a) [$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O \cdot O$] [$Ca(H_2O)_2$] · $2H_4SiO_4$
K-Chabasit	4,9	1,60	b) [$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O \cdot O$] $Ca \cdot 2SiO_2 \cdot 0,66H_2O$
Na-Chabasit	5,1	1,55	
Natrolith 3 SiO_2 1 MeO	2,1	1,96	Verliert durch die NH ₃ - Extraktion kein Wasser
K-Natrolith	2,1	1,93	
Analcim 4 SiO_2 , 1 Me_2O	2,2	2,2	verliert kein Wasser
Prehnit 2,35 SiO_2 2 CaO	0,97	0,02	verliert das gesamte Wasser

E. Bader⁶⁰⁾ untersuchte die Zeolithe nach der Glemerschen Methode⁶¹⁾ der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante bei tiefen Temperaturen. Er konnte damit die nach der Ammoniak-Extraktionsmethode gewonnenen Anschauungen bestätigen. Bei den Zeolithen wie bei den Permutiten gibt es danach ganz offenbar einen Wasserrest, der weder durch Extraktionsmittel entfernt ist, noch durch Veränderung seiner dielektrischen Eigenschaften beim Uebergang zu tiefen Temperaturen erkannt werden kann. Er befindet sich in den Formulierungen der Tabelle 3 in der eckigen Klammer und erinnert an den von G. Tschermak⁶²⁾ angenommenen wasserhaltigen „Silikatkerne“, der somit in einem erweiterten Sinne erneut Bedeutung erlangt.

Außer den Versuchen, Zeolith-Hydrate unmittelbar an den Zeolithen nachzuweisen,

⁵⁸⁾ E. Gruner, Z. anorg. Chem. 211, 385 (1933).

⁵⁹⁾ Z. B. H. Strunz, Mineralogische Tabellen (Leipzig 1941), Abschnitt Zeolithe, S. 215 ff.

⁶⁰⁾ E. Bader, Zentralbl. Mineral. A 1940, 96.

⁶¹⁾ O. Glemser s. Anm. 45.

⁶²⁾ G. Tschermak, S.-B. Akad. Wiss. Wien 126, 541 (1917); 127, 177 (1918).

sind auch Versuche unternommen worden, die aus ihnen durch Zersetzung mit Säuren gewonnenen Kieselhydrate zu charakterisieren. Die älteren Versuche Tschermaks⁶³⁾ mögen hier unberücksichtigt bleiben, weil sich herausgestellt hat, daß viele der erhaltenen Kieselhydrate inhomogen waren. Dasselbe trifft auch auf einen Teil der von R. Schwarz und Mitarbeitern⁶⁴⁾ untersuchten Kieselhydrate („Kieselsäuren“) zu. W. Biltz und E. Rahlfs und W. Biltz, G. A. Lehrer und O. Rahlfs (l. c.) haben das Problem neuerlich wieder aufgegriffen und gefunden, daß aus Desmin und Heulandit Kieselhydrate entstehen, die bei der Ammoniak-Extraktion das Kieselammin-Hydrat $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{NH}_3$ geben, wobei das Ammoniak als Substituent von weiteren H_2O -Molekülen aufzufassen ist, derart, daß etwa der Silikatbestandteil $[6\text{Na}_2\text{O}] \cdot 6\text{SiO}_2$ bei der Säurezersetzung in $[6\text{H}_2\text{O}] \cdot 6\text{SiO}_2$ übergeht und dieses wieder bei der Ammoniak-Extraktion in $[2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{NH}_3] \cdot 6\text{SiO}_2$. Insbesondere ist die Summe von H_2O und NH_3 im Extraktionsprodukt symbar dem Gehalt an Basensauerstoff im Mineral, denn aus den basischeren Mineralien Natrolith, Skolezit, Nephelin werden Kieselhydrate mit mehr als 2 H_2O gewonnen. Im ganzen ergibt sich also, daß auch bei den Zeolith-Kieselhydraten definierte Hydrate (und Ammoniakate) nachweisbar sind, ohne sich im Verlauf der isothermen oder isobaren Abbaukurve zu zeigen.

3. Vorstellungen und theoretische Betrachtungen

Grundlegende Vorstellung für das Zustandekommen der gleichmäßig gekrümmten Abbaukurve ist die Tammannsche Theorie der Bildung einer lückenlosen Reihe fester Lösungen⁶⁵⁾, wobei ursprünglich das Wasser als die gelöste Phase angesehen wurde. Aber schon die Anwendung der osmotischen Gesetze auf die Oxydhydrate kommt einer Wandlung insofern gleich, als in Gleichung (6) bzw. (10) das Wasser als Lösungsmittel, die feste Phase als gelöster Stoff anzusehen ist. Immerhin bedeutet die Annahme der Mischkristalltheorie eine Erklärung

für viele während des Entwässerungsvorganges beobachtbaren Erscheinungen, vor allem der kontinuierlich sich ändernden optischen Eigenschaften der Zeolithe. Solange die röntgenographisch verfolgbare kristallographische Einheit beim Entwässerungsprozeß gewahrt bleibt, behält die Mischkristalltheorie für das Entwässerungsverhalten ihre volle Gültigkeit. Das ändert sich aber in dem Augenblicke, wo bei der Entwässerung neue kristalline Phasen auftreten und trotzdem der gleichförmige Wasseraustritt beobachtet wird, wie dies auch bei den Zeolithen der Fall sein kann. F. Rinne⁶⁶⁾ und Ch. B. Slawson⁶⁷⁾ nehmen bei 190° eine Umwandlung des monoklinen Heulandites in rhombischen an. Die Instabilität der Zeolith-Metaphasen konnte Ch. Slonim⁶⁸⁾ dadurch zeigen, daß er die entwässerten Zeolithe bei der Entwässerungstemperatur eine Zeitlang temperierte. Während bei Analcim, Chabasit, Natrolith, Harmotom das Gitter sich in ein neues umwandelte, zeigt das Entwässerungsprodukt von Stilbit überhaupt keine Röntgeninterferenzen, und erst nach langem Tempern treten solche auf. Ähnliche Fälle von „Pseudostrukturen“⁶⁹⁾ finden sich auch bei den Entwässerungsprodukten vom Glimmern, Brucit, Alaunen usw. Besser untersucht sind entsprechende osmotische Systeme, bei denen eine Fixierung des Wasseranteiles eintritt und trotzdem osmotischer Wasseraustritt bestehen bleibt, allerdings mit vergrößerter Konstante, wie dies beispielsweise an den Systemen $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁰⁾, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ ⁷¹⁾ usw. beschrieben worden ist. In diesen Fällen noch feste Lösungen zwischen ursprünglicher amorpher und neugebildeter kristalliner Phase anzunehmen, fällt schwer. Hier wird man an Stelle der Bildung fester Lösungen mehr die mechanistisch-chemische Betrachtungsweise zur Anwendung bringen müssen, wie sie von E. Gruner⁷²⁾ anlässlich der Begutachtung der Zeolith-Entwässerung durch flüssiges Ammoniak entwickelt wurde. Danach sind in den Fällen, in denen chemische Beein-

⁶⁶⁾ F. Rinne, Neues Jb. Mineral. **1**, 41 (1897).

⁶⁷⁾ Ch. B. Slawson, Amer. Mineral. **10**, 305 (1925).

⁶⁸⁾ Ch. Slonim, Z. Elektrochem. **36**, 439 (1930).

⁶⁹⁾ G. F. Hüttig, M. Lewinter, Z. angew. Chem. **41**, 1036 (1928).

⁷⁰⁾ A. Simon, Th. Schmidt, Kolloid-Z. Zsigmondy-Festschrift **1925**, 65.

⁷¹⁾ A. Simon, O. Fischer, Th. Schmidt, Z. anorg. Chem. **185**, 107 (1930).

⁷²⁾ E. Gruner, Z. anorg. Chem. **211**, 385 (1933).

⁶³⁾ G. Tschermak, Z. anorg. Chem. **63**, 230 (1909); S.-B. Wiener Akad. Wiss. **114**, 455 (1905); **115**, 217 (1906).

⁶⁴⁾ R. Schwarz, H. Ritter, Ber. **60**, 1111, 2263 (1927); R. Schwarz, E. Menner, Ber. **57**, 1477 (1924); **58**, 73 (1925).

⁶⁵⁾ G. Tammann, Z. physik. Chem. **27**, 323 (1888).

flussungen nachweisbar sind, die beim Abbau zu beobachtenden osmotischen Gesetzmäßigkeiten weniger ein Ausdruck für die Art der Wasserbindung in ihnen als vielmehr für die Art des Wasseraustrittes aus ihnen. Denn in dem Augenblicke, in dem das mehr oder weniger fest chemisch gebundene Wasser seinen Platz verläßt, wird es noch nicht sofort in die Gasphase übertreten können, weil der eigenartige Bau amorpher, permutoider und zeolithischer Systeme einzelnen Bestandteilen eine so hohe chemische Aktivität gestattet, daß diese ihre Bindungsfähigkeit den Wassermolekülen gegenüber ausüben können. War schon der Wasserdampfdruck osmotischer Systeme niedriger als der von freiem Wasser, so wird der örtlich gebildeter Hydrate oder wenigstens örtlicher Chemosorptionen in der Substanz noch niedriger sein. Es werden diese Stellen also stets bestrebt sein, den ihnen zukommenden Anteil an Wasser aus dem osmotischen Reservoir abzufangen und aufrechtzuerhalten, ohne daß dieses Bestreben bei den verhältnismäßig hohen Abbautemperaturen sich immer verwirklichen ließe. Man könnte an die Einstellung temperaturbedingter Gleichgewichte innerhalb der osmotischen Systeme denken, doch läßt sich deren Existenz bei dem augenblicklichen Stand der Kenntnis solcher Systeme nicht beweisen. Immerhin bedeutet die Tatsache, daß die osmotische Konstante der Hüttigschen Gleichung (6) bei dem Grundpermutit I (Tabelle 2), der neben dem rein osmotisch gebundenen Wasser nur noch das gegen SH' austauschbare Hydroxylwasser enthält, dann dem Idealwert $K = 1$ entsprach, wenn die modifizierte Gleichung (10) zur Anwendung gelangte, daß aber die Konstante auch in diesem Falle einen um so höheren Wert annahm, je mehr der Grundpermutit hydrationsfähige Bestandteile enthielt (Tab. 2), eine Bestätigung dieser Vorstellungen. Denn wenn auch das System durch die Modifizierung des Nenners der Gleichung (10) rechnerisch auf rein osmotische Systeme beschränkt wurde, so schaffen diese doch während des Abbaues laufend neue Komplikationen im Sinne der angedeuteten chemischen Bindungen, Chemosorptionen und Adsorptionen. Ganz zweifellos müssen sich also die Vorstellungen über die Wasserbindung in Zeolithen und Permutiten den Taylorschen Vorstellungen⁷³⁾ zuwenden. Bei ihrer Wanderung im Zeolithgitter bzw. im amor-

phen Permutitsystem geraten die Wassermoleküle in den Wirkungsbereich verschiedener Kräfte: Hydrationsfähige Ionen, z. B. Ca^{++} , Alkali-Ionen oder SiO_2 -Gruppen bestimmter Art werden das Wasser zu Hydrations-Ionen, Schwarmbildungen Kieselhydratbildungen benötigen, wobei die Beeinflussung durch die Alkaliionen sogar zu Aufspaltung des Wassers in Hydroxylgruppen, etwa nach $\text{Na}'\text{-OH}'\text{-H}'$ führen kann, wie solche in Zeolithen und Permutiten ja auch nachgewiesen worden sind. Diese Verhältnisse werden bei tiefen Temperaturen am ausgeprägtesten sein, denn hier ist die Beweglichkeit der Wassermoleküle am geringsten, die Möglichkeit der Beeinflussung durch diese Kräfte dagegen am größten. Hierin wird vor allem der Grund zu suchen sein, weshalb die Ammoniak-Extraktion (bei -79°) so eindeutige Resultate liefert. Der Abbau bei hohen Temperaturen, der allein möglich ist, wird aber das Ausbleiben einer auch nur angenähert stufenförmigen, d. h. das Auftreten einer osmotischen Abbaukurve mit erhöhten K-Werten zur Folge haben bzw. das Erscheinen leiser Andeutungen von Hydratstufen bei bereits strukturell anisotropen Systemen.

Betrachtet man die osmotische Wasserbindung unter diesen Gesichtspunkten, so fallen streng genommen nur diejenigen Systeme unter diesen Begriff, die der Hüttigschen Gleichung mit $K = 1$ gehorchen. Das ist nur bei wenigen Stoffen, z. B. einigen Oxyhydraten, der Fall, besonders bei den jüngsten Gelen im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, jedenfalls aber nicht bei den Permutiten und Zeolithen. Das erscheint einigermaßen tragisch, weil gerade diese Verbindungen der Erscheinung nicht nur den Namen gaben, sondern bisher als ihr Prototyp galten.

Man ist versucht, hier eine neue Abgrenzung der Begriffe zu geben, die die nicht berechnete Gleichsetzung zeolithisch = osmotisch aufhebt und solcherart den Tatsachen gerecht wird:

1. Stoffe mit osmotischer Wasserbindung enthalten keinerlei chemisch gebundenes oder auch nur beeinflusstes Wasser. Sie gehorchen der Hüttigschen Gleichung (6) mit $K = 1$. Die gleichmäßig gekrümmte Abbaukurve ist ein Ausdruck der Wasserbindung.
2. Stoffe mit zeolithischer Wasserbindung enthalten Wasser, das ganz oder teilweise chemischen Bindungen oder Beeinflussungen unterworfen ist. Die Konstante der Hüttigschen Gleichung K ist

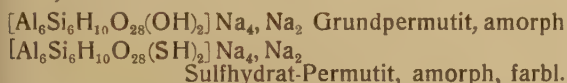
⁷³⁾ W. H. Taylor, Z. Kristallogr. 74, 1 (1930).

größer als 1. Die gleichmäßig gekrümmte Abbaukurve ist kein Ausdruck für die Art der Wasserbindung an sich, sondern sie wird durch sekundäre Erscheinungen beim Abbau bedingt. Sie ist deshalb nur ein Ausdruck des Wasseraustrittes aus seinen Verbindungen. Wenn trotzdem von zeolithischer Wasserbindung gesprochen wird, so geschieht dies nur mit den eben gemachten Einschränkungen.

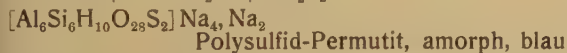
C. Andere zeolithisch oder osmotisch gebundene Stoffe als Wasser

1. Schwefel

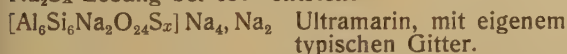
Die Erscheinung des osmotisch-zeolithisch gebundenen Wassers der Zeolithe und Permutite hat eine fast vollkommene Parallele beim Schwefel in den Ultramarinen⁷⁴⁾, die nach F. M. Jaeger⁷⁵⁾ mit dem Mineral Lapis lazuli röntgenographisch identisch sind. Die Ultramarine können nach E. Gruner⁷⁶⁾ genetisch auf die Permutite zurückgeführt werden, wie dies das Schema veranschaulicht:



Durch Oxydation mit Luftsauerstoff wird die SH-Gruppe oxydiert:



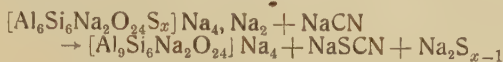
durch hydrothermale Behandlung mit Na_2S -bzw. Na_2S_x -Lösung bei 150° entsteht



Die Funktionsverschiedenheiten des Alkalis, die schon bei den Permutiten der Ausgangspunkt für die Erkennung der differenzierten Wasserbindung war, sind auch für den Schwefel in den Ultramarinen von wesentlicher Bedeutung. Sie werden es in noch höherem Maße durch ihr thermisches Verhalten.

Schmilzt man Ultramarin mehrmals hintereinander mit reinem NaCN⁷⁷⁾, so geht nicht nur der gesamte Schwefel als NaSCN in die Schmelze über, sondern auch Na_2S , das analytisch neben NaCN und NaSCN gut nachweisbar ist. Der verbleibende Ultramarinrest

ist farblos und schwefelfrei und hat die Zusammensetzung des Nephelins:



Er ist eine Pseudomorphose von Nephelin nach Ultramarin, da das typische Ultramarin-gitter erhalten bleibt, und wird als Pseudonephelin bezeichnet. Die NaCN-Schmelze differenziert den Ultramarinschwefel also ebenso scharf, wie es etwa die bekannte Säurezersetzung tut, indem sich H_2S und elementarer Schwefel bildet. Eine ganz ähnliche Erscheinung beobachtet man beim thermischen Abbau der Ultramarine⁷⁸⁾: Von etwa 550° an bis etwa 850° verliert das Ultramarin kontinuierlich, und zwar in gleichmäßig gekrümmter Abbaukurve, Schwefel in die Dampfphase. Auch oberhalb 900° geht der Schwefelabbau weiter. Hier zeigt sich aber, daß die Dampfphase jetzt nicht mehr aus reinem S-Dampf besteht, weil das Quarzgefäß, in das das Ultramarin eingeschlossen ist, sich oberhalb der Substanz unter Bildung von elementarem Si und Na_2SiO_3 zersetzt. Es muß also bei diesen hohen Abbauparametern Na_2S in den Dampfraum gegangen sein, das sofort mit dem Quarzglas in Reaktion getreten ist. Der Rückstand des Abbaues ist wieder schwefelfrei und entspricht dem Nephelin sowohl strukturell als auch in der Zusammensetzung.

Die Analogie zu den Zeolithen und Permutiten ist deutlich: Sie liegt einmal in der zeolithischen Abgabe von Wasser als auch von Schwefel, in dem offensichtlich unterschiedlichen Verhalten zweier Alkaliatome den Zeolithen als auch der Schwefel in den gegenüber den übrigen und in der verschiedenen Funktion, die sowohl das Wasser in Ultramarinen zu erfüllen haben⁷⁹⁾. Ebenso wie man bei den Zeolithen die Ansicht fallen lassen mußte, daß das Wasser gleichmäßig in Gitter verteilt ist, so ist auch die von F. M. Jaeger⁸⁰⁾ ursprünglich vertretene Annahme von im Gitter vagabundierenden Schwefel zum mindesten dahin zu korrigieren, daß die Beweglichkeit des Schwefels durch die Alkaliionen stark gehindert wird.

⁷⁴⁾ Diese Analogie ist bereits angedeutet bei F. Singer, Sprechsaal 44, 52, 69 (1910); Diss. (Berlin 1910) allerdings unter nicht ganz zutreffenden Voraussetzungen.

⁷⁵⁾ F. M. Jaeger, Trans. Faraday Soc. 25, 320 (1929).

⁷⁶⁾ E. Gruner, Z. anorg. Chem. 204, 231, 247 (1932); Fortschr. Mineral. 16, 329 (1931).

⁷⁷⁾ E. Gruner, Z. anorg. Chem. 224, 351 (1935).

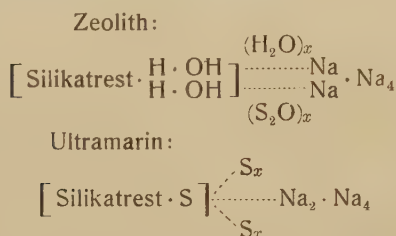
⁷⁸⁾ E. Gruner u. J. Förster, Z. anorg. Chem. 224, 369 (1935); E. Gruner, Z. Elektrochem. 41, 478 (1935).

⁷⁹⁾ Diese Analogie kommt auch in dem Einordnungs-Schema der Ultramarine in die Reihe der Alkali-Aluminium-Silikate zum Ausdruck: E. Gruner, Z. anorg. Chem. 224, 367 (1935).

⁸⁰⁾ F. M. Jaeger, Lit. bei E. Gruner, Z. anorg. Chem. 224, 351, 369 (1935).

E. Podschus, U. Hofmann und K. Le-schewski⁸¹⁾ konnten sogar auf Grund neuer Strukturbestimmungen dem Schwefel Plätze im Gitter anweisen. Die S-Ionen bzw. S₂-Moleküle sind statistisch über Punktlagen in der Nähe von 000 und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ verteilt, allerdings mit beträchtlichen Schwingungsbereichen, was ganz den bei Permutiten und Zeolithen geäußerten Vorstellungen entspricht.

Die Bildung eines Wasser- bzw. Schwefelschwarmes um diese Ionen ist die Folge davon, daß man analog wie beim Wasser auch eine topochemische Beeinflussung im Sinne von Na₂-S..S annehmen muß, so daß sich die analoge Formulierung beider ergibt⁸²⁾, die weniger eine Konstitutionsformulierung bedeuten, als vielmehr die eben aufgezeigten Zusammenhänge charakterisieren soll.



Welch große Analogien im Verhalten des Wassers und des Schwefels bestehen, geht auch aus den Untersuchungen von R. Juza und W. Blanke⁸³⁾ hervor, die die Bindungskräfte bei der thermischen Behandlung von Kohlenstoff-Schwefel-Gemischen beurteilen. Kapillarkondensation, Oberflächenadsorption und Chemosorption sind die diese Systeme beherrschenden Bindungskräfte. Hinsichtlich der letzteren ist bemerkenswert, daß z. B. bei Zuckerkohle-Schwefel-Gemischen die letzten Anteile des Schwefels, etwa 0,1–0,2 gr-Atome pro gr-Atom C die feste Phase nur verlassen, indem der Schwefel unter Bildung von CS₂ Kohlenstoff in die Gasphase mitnimmt. Aber selbst bei 1000° sind die Adsorptionskräfte noch so stark, daß etwa 0,02 gr-Atome S zurückbleiben, für die man feste Lösung annehmen muß. Bei dieser Sachlage drängt sich ein Vergleich mit dem thermischen Verhalten der Ultramarine von selbst auf, bei denen der bei hoher Temperatur austretende Schwefel ebenfalls Teile der Wirtsphase unter Alkali-

sulfidbildung aus dem Gitter herausreißt. Auch entwässerte, CS₂-beladene Zeolithe, z. B. Chabasit, halten bei hohen Temperaturen geringe Mengen Schwefel unter Ultramarinisierung (Blaufärbung) zurück⁸⁴⁾. Feste Lösungen von Schwefel in Sulfiden sind öfters beobachtet worden; am eindrucksvollsten sind wohl die Abbaukurven des Systems Troilit/Schwefel von R. Juza und W. Biltz⁸⁵⁾, die die starke Abnahme der S-Dampfdrucke mit abnehmendem S-Gehalt des Systems deutlich zeigen.

2. Ammoniak

Zeolithisches Ammoniak ist zum ersten Male als solches erkannt worden durch W. Biltz und G. F. Hüttig⁸⁶⁾ am Hexamin-Magnesium-Jodid, das isotherm in zeolithischer Abbaukurve in das Diammin übergeht, das seinerseits aber nunmehr das Ammoniak stufenförmig abgibt. Von den von F. Ephraim und F. Moser⁸⁷⁾ beschriebenen Ammoniakaten gewisser Schwermetallsalze, deren Ammoniak-Gehalt oftmals weit über Oktamin-Zusammensetzung hinausgeht (z. B. addiert NiJ₂ bei –20° etwa 16 Moleküle NH₃), kann angenommen werden, daß wenigstens ein Teil des NH₃ ebenfalls zeolithisch gebunden ist, denn sie ergeben beim Abbau keine Treppenkurven, und das Ammoniak entweicht kontinuierlich. F. Ephraim und F. Moser glauben, daß es sich bei ihnen um feste Lösungen oder Adsorptionsverbindungen handelt, und daß in ihnen nicht alle NH₃-Moleküle gleichartig gebunden sind. Sicherlich liegt auch in den NH₃-beladenen entwässerten Zeolithen⁸⁸⁾ zeolithisch gebundenes Ammoniak vor, wie überhaupt die Gasbeladung derartiger Zeolithe zeolithisch gebunden sein dürfte. Immerhin unterliegt es keinem Zweifel, daß diese Gasadsorptionen chemischen Einflüssen von seiten der Zeolithsubstanz unterliegen. Nach H. G. Evans⁸⁹⁾ liefert der ammoniakbeladene Chabasit ein Röntgenogramm, bei dem die Chabasitlinien nicht deutlich ausgeprägt sind. Das Gittergefüge wird also durch die NH₃-Aufnahme irgendwie gestört. Es hat sich weiter gezeigt,

⁸⁴⁾ O. Weigel, E. Bezner, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **62**, 57 (1927).

⁸⁵⁾ R. Juza W. Biltz, Z. anorg. Chem. **205**, 273 (1932).

⁸⁶⁾ W. Biltz G. F. Hüttig, Z. anorg. Chem. **119**, 115 (1921).

⁸⁷⁾ F. Ephraim, F. Moser, Ber. **53**, 548 (1930).

⁸⁸⁾ O. Weigel, E. Bezner, l. c.

⁸⁹⁾ H. G. Evans, Proc. Roy. Soc. London **134**, 97 (1931).

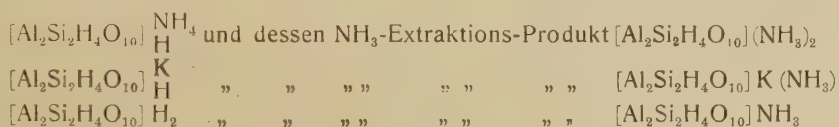
⁸¹⁾ E. Podschus, U. Hofmann, K. Le-schewski, Z. anorg. Chem. **228**, 305 (1936).

⁸²⁾ E. Gruner, Z. anorg. Chem. **224**, 383 (1935).

⁸³⁾ R. Juza, W. Blanke, Z. anorg. Chem. **210**, 81 (1933).

daß (beim entwässerten Chabasit) nur solche Stoffe in größeren Mengen aufgenommen werden, die einen deutlichen Dipolcharakter zeigen, während eine Aufnahme von Gas-molekülen wie H_2 , O_2 , N_2 , Hg-Dampf usw. nur durch Polarisation der Moleküle möglich ist⁹⁰). Hier liegen Analogien zu den Chemosorptionen an Kaolinen und Tonen vor, wie sie von E. Gruner⁹¹) bei den Erscheinungen der Plastizität und von W. v. Engelhardt⁹²) bei dem Phänomen der Thixotropie beschrieben worden sind.

Experimentell einwandfrei festgestellt wurde aber zeolithisches Ammoniak bei den Ammonium-Permutiten und Permutit-Amminen durch E. Gruner⁹³):



In dem sauren Ammonium-Permutit $[Al_2Si_2H_4O_{10}]H \cdot NH_4$ verläuft die thermische Abgabe des Ammoniaks genau so kontinuierlich wie etwa bei dem Ammin des Aluminium-Kieselsäure-Anhydrids $[Al_2Si_2H_4O_{10}] \cdot NH_3$, obgleich im ersteren die Ammoniumgruppe durch Basenaustausch ebenso sicher festgestellt wurde, wie der Ammincharakter der auf der rechten Seite der Uebersicht stehenden Verbindungen.

3. Kohlendioxyd und andere Stoffe

Eindeutig ist zeolithisches Kohlendioxyd nur selten beschrieben worden: G. F. Hüttig und M. Lewinter⁹⁴) finden es innerhalb des $CaCO_3$ -Abbaues bei der 880°-Isotherme, die auf begrenzte Löslichkeit von CO_2 im CaO -Gitter hindeutet, wobei das CaO innerhalb gewisser Gebiete eine Pseudstruktur nach $CaCO_3$ zeigt. Auch C. Slonim⁹⁵) beschreibt diesen $CaCO_3$ -Abbau. Da der Abbau von Magnesit⁹⁶) auffallende Analogien zum Calcit-Abbau aufweist, muß man annehmen, daß auch hier eine Phase zeolithischer CO_2 -Bindung existiert.

Es wurde schon erwähnt, daß aller Wahrscheinlichkeit nach die in den entwässerten Zeolithen adsorbierten Gase in zeolithischer Bindung vorliegen. Außer Ammoniak sind dies vor allem Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Alkohol, Benzol, Anilin usw. Daß aber bei der Aufnahme dieser Stoffe an Stelle des Wassers chemische Kräfte wesentlich mitwirken müssen, geht aus der Tatsache hervor, daß diese Aufnahme selektiv ist. So nimmt z. B. entwässertes Chabasit nach F. Rinne⁹⁷) aus feuchtem Aether das Wasser ebenso heraus wie aus feuchter Luft. Die Annahme, daß alle diese Stoffe in zeolithischer Bindung dem Zeolith angegliedert sind, ist damit sehr wahrscheinlich, obgleich

nicht näher untersucht. Dagegen liegt es nahe anzunehmen, daß die in gewissen Metallen gelösten Gase, über die R. M. Barrer⁹⁸) Vergleiche mit der Wasserbindung in Zeolithen anstellt, rein osmotisch gebunden sind, ebenso wie die von Zeolithen adsorbierten nicht polaren Gase. Sehr wahrscheinlich liegt aber eine zeolithische Bindung bei den SO_2 -Additionsprodukten von Permutiten⁹⁹), z. B. $[Al_2Si_2H_4O_{10}]H_2 \cdot SO_2$, vor.

Zusammenfassung

Es werden die Bindungsarten des Wassers an die teste Phase: Chemische Bindung, Sorption, kapillare Bindung, osmotisch-zeolithische Bindung in ihren Erscheinungsformen charakterisiert. An einem umfangreichen Tatsachenmaterial an Oxyden, Permutiten, Zeolithen wird gezeigt, daß die als osmotisch oder zeolithisch bezeichnete Wasserbindungsart in ihrer Phänomenologie sehr heterogen ist, und daß die gebräuchlichen Definitionen zu ihrer Charakteristik nicht ausreichen und nicht immer zutreffend sind. Es sind deshalb die Begriffe osmotische und zeolithische Wasserbindung nicht gleichzusetzen, sondern zu trennen. Definitionsgemäß darf osmotisch-zeolithisches Wasser keinen chemischen Bindungen oder Beeinflussungen unterworfen, sondern muß frei innerhalb des Gitters oder des Systems be-

⁹⁰) O. Weigel, E. Bezner, l. c.

⁹¹) E. Gruner, Z. anorg. Chem. **215**, 1 (1932).

⁹²) W. v. Engelhardt, Kolloid-Z. **102**, 217 (1943).

⁹³) E. Gruner, Z. anorg. Chem. **204**, 321 (1932).

⁹⁴) G. F. Hüttig, M. Lewinter, Z. angew. Chem. **41**, 1034 (1928).

⁹⁵) Ch. Slonim, Z. Elektrochem. **36**, 439 (1930).

⁹⁶) G. F. Hüttig, W. Frankenstein, Z. anorg. Chem. **185**, 413 (1930).

⁹⁷) F. Rinne, Neues Jb. Mineral. **2**, 28 (1897).

⁹⁸) R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc. **40**, 374 (1944).

⁹⁹) E. Gruner, Z. anorg. Chem. **202**, 337 (1931).

weglich sein. Diese Voraussetzungen sind jedoch nur höchst selten erfüllt und bei der weitaus größten Zahl der Fälle liegen tatsächlich nachweisbare chemische Beeinflussungen des Wassers durch die feste Phase vor. Es wird deshalb eine Abgrenzung der beiden Begriffe gegeben:

1. Stoffe mit osmotischer Wasserbindung enthalten keinerlei chemisch gebundenes oder auch nur beeinflusstes Wasser. Ihr thermischer Abbau gehorcht der Hüttigschen Gleichung mit $K = 1$. Die gleichmäßig gekrümmte Abbaukurve ist ein Ausdruck der Wasserbindung.
2. Stoffe mit zeolithischer Wasserbindung enthalten Wasser, das ganz oder teilweise chemischen Bindungen oder Beeinflussungen durch die feste Phase unterliegt. Die Konstante der Hüttigschen Gleichung ist größer als 1. Die gleichmäßig gekrümmte Abbaukurve ist kein Ausdruck für die Art der Wasserbindung, sondern sie wird durch sekundäre

Erscheinungen bedingt. Sie ist deshalb nur ein Ausdruck des Wasseraustrittes aus seinen Verbindungen.

Reine osmotische Wasserbindung liegt nur bei einigen jüngsten Oxydhydrat-Gelen und bei dem nicht chemisch beeinflussten Wasser des Grundpermutites $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vor. Alle anderen als osmotisch beschriebenen Wasserbindungen fallen unter den Begriff der zeolithischen Bindung, so die meisten Oxydhydrate, Zeolithe und Permutite.

Ganz analoge Verhältnisse liegen bei einigen Systemen mit Schwefel vor, z. B. bei den Ultramarinen, deren chemisches und Abbauverhalten durchaus dem der Zeolithe entspricht. Es werden weitere Analogien zwischen dem thermischen Verhalten von Wasser und Schwefel gezeigt und weitere Beispiele von zeolithisch gebundenem Ammoniak, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd gegeben.

Kapillare Hydrodynamik an löslichen Flüssigkeitspaaren als Folge „negativer Grenzflächenspannung“

(Qualitative Deutung eines von Molekularkräften verursachten Strömungsphänomens)

Von H. Jebsen-Marwedel (Gelsenkirchen)

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 3. 5. 1948)

I. Ausgangsbeobachtung

Es liegen Beobachtungen vor¹⁾, daß dünne, von einem an sich löslichen Schlierenzentrum ausgehende, aber keineswegs monomolekulare Schichten einer flüssigen Glasschmelze mit geringerer Oberflächenspannung auf einer ähnlich gearteten Unterlage sich verhalten wie kriechende Häute. Sie können aber — entgegen allen bisherigen Beobachtungen an unlöslichen Flüssigkeitspaaren — längs ihrer Ausbreitungsfront in Form eines Schlierenfadens in die Unterlage eindringen und nehmen dann, besonders beim Zusammentreffen mehrerer Ausbreitungsbereiche, spontan eine vielfache Aufspaltung derselben durch kapillare Strömungsfäden und -filme vor,

Abb. 1²⁾. Sie vergrößern also die spezifische Diffusionsfläche der Grenzphasen durch einen



Abb. 1a Kriechende Schlierenhäute dringen an ihrer Ausbreitungsfront und an ihrer Begegnungsstelle strömungsmechanisch ins Innere der Unterlage ein. $M = 60:1$.

¹⁾ H. Jebsen-Marwedel, a) Grenzflächenkräfte als Prinzip des Schlierenschwundes in flüssigen Gläsern. Glastechn. Ber. 21, Nr. 3, 51 (1943) sowie b) Einblick in den Mechanismus des Einschmelzens von Gläsern; Kapillarität als treibende Kraft. Glastechn. Ber. 1948, Nr. 1.

²⁾ H. Jebsen-Marwedel, Homogenisierung der Glasschmelze als Difformationsvorgang. Kolloid-Z. 9, Nr. 1 (1932).

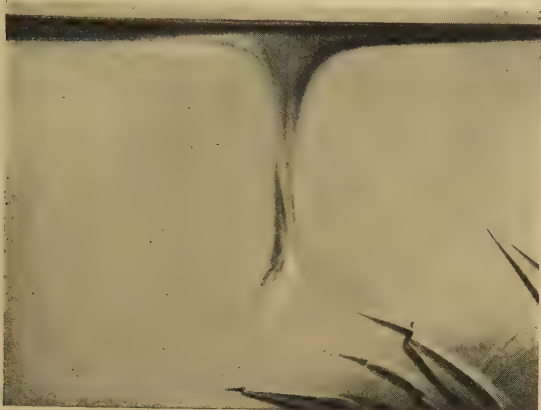


Abb. 1b (Am unteren Bildrand bajonettförmige Sprünge und Muschelbrüche von der unteren Präparatkante.)



Abb. 2b Neubildung von Spaltflächen im Wirkungsfeld von drei, in einem Schmelzkuchen eingebauten Schlierenzentren (weiße Kreise). $M = 5:1$.

spontanen Mischprozeß und sind im Sinne der Homogenisierung durch Difformation einem bevorzugten Abbau verfallen.

Der Verdacht auf Unterschiede im spezifischen Gewicht als Ursache dieses hydrodynamischen Effektes oder freie Energie der Lösung oder Dissoziation in Form auftretender Wärmetönung konnte durch das Experiment leicht widerlegt werden. Die Aufspaltung konnte an Glasschmelzen so gründlich und eindeutig hervorgerufen, sozusagen „künstlich gezüchtet“ werden (Abb. 2a und b), daß ein Zweifel über hydrodynamische Vorgänge, die von Molekularkräften gesteuert werden,

nicht mehr erlaubt war. Sie verlangen vielmehr nach einer grundsätzlichen Erklärung³⁾.

Die zusammengestellten Glaspaare (als Zeitlupenflüssigkeit) ließen erkennen, daß dieser Vorgang mit der Materialkonstanten „Oberflächenspannung“ und auf sie zurückführende Kapillaritätserscheinungen zusammenhing. Sie gewann damit erheblich an praktischer Bedeutung für die Homogenisierung, und es war naheliegend, damit den schon früher erörterten Begriff „negativer Oberflächenspannung“⁴⁾ erneut auf seine Anwendbarkeit hin zu prüfen für solche Sonderfälle an den Grenzflächen löslicher Flüssigkeitspaare, bei denen sich Vorgänge zwischen Diffusion und Kapillarität abspielen.

II. „Intertraktion“ und „Barophorese“

Frühere Erörterungen einer „negativen Oberflächenspannung“ an Grenzflächen standen in Zusammenhang mit dem Auftreten eines Phänomens, welches als „Intertraktion“ oder „Barophorese“⁵⁾ bezeichnet wurde; sie führten auf Betrachtungen von C. Maxwell⁶⁾ über das Inkrafttreten kapillarer



Abb. 2a Vollständige Aufspaltung einer dunklen Glasschmelze durch (3 helle) Schlierenzentren, die sich über seine Oberfläche spreiten (20 Min. bei 1000°C). Photomontage von zwei Mikroaufnahmen in eine gezeichnete Anordnungsskizze.
 $M. \text{ Photo} = 6:1, M. \text{ Zeichnung} = 3:1.$

³⁾ H. Jebsen-Marwedel, Qualitative Lösungsmechanik. Teil I: Kapillare Wirkung auf Anordnung und Schwund von Schlieren im Glas. Angew. Chem., Teil B, 19, Nr. 7, 186 (1947); Teil II: Hydrodynamische Wirkung bei kapillaren Vorgängen in löslichen Flüssigkeitspaaren. Angew. Chem., Teil B, 19, Nr. 9, 239 (1947).

⁴⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie, 1, 141 (Leipzig 1931).

⁵⁾ N. K. Adam (London), Eine Untersuchung über „Intertraktion“ oder „Barophorese“. Kolloid-Z. 56, 138 (1931), dort weiteres Schrifttum.

⁶⁾ vgl. F. G. Donnan, The Theory of Capillarity and Colloidal Solutions, nach C. Maxwell, Works 2, 553, wiedergegeben Z. physik. Chem., 46, 201 (1903).

Kräfte zurück, für den Fall, daß die Grenzflächenspannung zwischen dem Lösungs-paar negativ sei. Die Versuche von Adam, zusammen mit G. Jessop, haben jedoch erwiesen, daß für das Auftreten der Ausläufer (mit tropfenförmigem Kopf) geringe Verschiebungen im spezifischen Gewicht an der Grenzfläche als maßgebend angesehen werden müssen, die durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit in beiden Richtungen zustande kommen. Damit ist zugleich verständlich, daß das Phänomen überhaupt nur dann auftrat, wenn die Unterschiede der überschichteten Flüssigkeit klein genug ($< 0,05$) waren, um durch ungleichmäßigen Austausch von Molekülen in der Grenzfläche überwunden zu werden. Damit war eine „negative Oberflächenspannung“ als Ursache für diese Art der Vergrößerung von Grenzflächen ausgeschaltet, da andere Beispiele für das Phänomen einer „spontanen Ausbuchtung oder Einstülpung der gemeinsamen Oberfläche“ nicht beobachtet wurden. — Man hielt (nach W. Thomson) den gewöhnlichen Prozeß der Diffusion für denjenigen, durch welchen die Molekularkräfte, im Bestreben, die Berührungsfläche zu vergrößern, eine molekulare Dispersion zu erzielen vermöchten. Der einzige Grund, warum eine Zwischenfläche sich durch die Ausbildung von Ausläufern vergrößern sollte, würde nach N. K. Adam sein, daß in dieser Fläche eine Art Membrane wirksam wäre, die, veranlaßt durch negative Oberflächenspannung, mit spontaner Ausdehnungskraft ausgestattet sei. Der Nachweis eines solchen Kräftespiels sei von größter Wichtigkeit für die Theorie der Kapillarität; aber er sei nicht erfolgt.

Auch ein anderes Phänomen, das Auftreten spitzenartiger Erhöhungen in der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten, von denen die untere langsamer diffundierte, wurde durch Veränderung des spezifischen Gewichtes in der Nachbarschaft der Grenzfläche erklärt; immerhin aber verursachten dieselben bereits eine schwache Zirkulation innerhalb jeder Schicht, jedoch ohne Bestreben zur Mischung beider.

III. Labile Grenzflächen

Es erschien also nicht abwegig, zu untersuchen, ob und wie weit das eingangs erwähnte Phänomen der Aufspaltung träger Glasschmelzflüsse durch kapillare Kriechvorgänge als Zeitlupenmodell für wirklich auftretende spontane Mischvorgänge durch Molekularkräfte anzusehen ist und sich auch

an anderen Flüssigkeitspaaren demonstrieren läßt.

Hierzu ist es notwendig, die Frage aufzuwerfen, welche Forderungen denn nun an ein Kräftespiel zu stellen sind, bei dem es berechtigt erscheint, an die Auswirkung negativer Spannungen in der Grenzfläche, bedingt durch das Zusammenspiel der Oberflächenspannungen der beteiligten Partner, zu denken:

1. Die Grenzfläche muß (frei von äußeren, d. h. thermischen oder mechanischen Einflüssen als Antrieb) das spontane Bestreben zeigen, sich zu vergrößern.
2. Sie darf diese Vergrößerung nicht durch den äußersten Fall einer molekularen Dispersion in Form einer Diffusion erzielen⁷⁾, sondern muß sich durch kapillare Vorgänge äußern.
3. Die Vergrößerung der Grenzfläche muß also zur Mischung der beteiligten Partner führen, der zumindest einer Mischung durch Diffusion zeitlich wahrnehmbar vorausgeht⁷⁾.
4. Durch die Vergrößerung der Grenzfläche muß ein nachweislicher Gewinn an freier Energie eintreten.
5. Die Grenzfläche muß sich von vornherein als labiles System verhalten, welches (im Gegensatz zum Grenzflächensystem auf Grund positiver Spannungskräfte mit einem statischen Endzustand) ein mehr oder weniger flüchtiges, dynamisches Durchgangsstadium bildet.

Um dies zu prüfen, sei zunächst eine Betrachtung des Kräftespiels an der Grenzfläche von zwei löslichen Flüssigkeiten, die durch Ueberschichtung zustande kommt, angestellt.

IV. Kapillar-„Aktivität“

Es entzieht sich unserer Beobachtung, in welcher Form sich der Film einer Flüssigkeit A wegen geringerer Oberflächenspannung über eine Grundflüssigkeit B von stärkeren Molekularkräften ausbreitet und ihre spezifische Oberfläche bis zur Monomolekularität erhöht. Wir wissen nicht, ob er sich auf ihr gleitend voranschiebt oder vielleicht doch durch Friktion eine gewisse

⁷⁾ Obwohl schon der Fall Diffusion als äußerste Verteilung der Grenzfläche bereits als Äußerung eines negativen Wertes in Betracht gezogen wurde, lehnt dies H. Freundlich (Kapillarchemie, 1, 141 [Leipzig 1931]) aus Zweckmäßigkeitsgründen ab, weil die Auflösung als solche kein Oberflächenphänomen sei. Er läßt sie im Grunde also gelten für den Fall des Nachweises einer wirklichen Lösung durch Kapillarität, wie er hier erfolgt.

Rotation benachbarter Flüssigkeitsteile, in denen er zunächst unlöslich sei, hervorruft (die wegen ihrer Geringfügigkeit unsichtbar bleibt, sich aber doch nach hydrodynamischen Regeln abspielen würde).

Wir nennen die Flüssigkeit A kapillar- oder oberflächenaktiv, weil sie die Unterlage nicht durchdringt, sondern — wie z. B. Oelsäure auf Wasser — sich an der Oberfläche ansiedelt, hier reaktionsfähig bleibt und der ganzen Unterlage ihren α -Wert stark erniedrigend aufzwingt.

Wenn man sich die an diesem Ort wirklich herrschenden Kräftebeziehungen klar macht, um später auch das hier zu beschreibende Phänomen erklären zu können, so gelangt man zu der Feststellung, daß die Kapillar-„Aktivität“ eigentlich eine unzutreffende Vorstellung von der Kräfteverteilung wachruft, insoweit es sich darum handelt, der Ursache von Bewegungen an der Berührungsfläche des Flüssigkeitspaares im Grenzgebiet zwischen molekularer Diffusion und kapillarer Hydrodynamik nachzugehen. Eine Flüssigkeit A ist niemals „kapillaraktiv“ an sich, sondern in Beziehung, d. h. in Berührung mit einem anderen Stoff B als Partner. Die stärkeren molekularen Anziehungskräfte des Stoffes B sind es nämlich, die den Stoff A veranlassen, sich „kapillaraktiv“ zu verhalten, d. h. sich sowohl aus dem Innern an die Oberfläche zu begeben oder sich von ihr absorbieren zu lassen, als auch sich tangential an ihr entlang auszubreiten und die Oberflächenspannung zu senken.

Die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Stoffes B ist also gewiß nicht eine Folge irgendwie besonders „aktiven“ Verhaltens des Stoffes A, sondern vielmehr des Umstandes, daß die Molekularkräfte von A nicht in der Lage sind, die gleichen zusätzlichen Kräfte von der Oberfläche her auf B auszuüben, wie B selbst. Ein solches Verhalten in irgendeiner Wortkombination als „aktiv“ zu bezeichnen, entspricht nicht der üblichen Vorstellung, die man mit diesem Begriff verbindet. Deshalb bleibt natürlich trotzdem das Uebereinkommen gültig, ein solches Verhalten als kapillaraktiv zu bezeichnen. Es darf aber auch einmal gezeigt werden, daß hier eigentlich eine Abweichung vom üblichen Sprachgebrauch vorliegt.

So betrachtet, stellt es die Verhältnisse wirklichkeitsgetreuer dar, wenn man von A behauptet, daß er eigentlich der passive, nämlich der eine Formänderung erleidende,

den Molekularkräften seiner Umgebung in Form tangentialer Ausbreitung erliegende Teil sei. Dabei spielt es keine Rolle, woher dieser Stoff an die Oberfläche gelangt. Er tut es nicht aus eigenem Antrieb, sondern, weil die „vitaleren“ Molekularkräfte der Grundflüssigkeit ihn dazu veranlassen. Das gilt ebenso für aus dem Innern verdrängte Bestandteile, wie für die Absorption von Gasen von außen her. Auch diese sind das (passive!) Opfer der Molekularkräfte ihrer Umgebung, mit der sie sich in Berührung befinden und die sie festhalten.

Diese Anschauung erleichtert das Verständnis für die folgende Deutung.

V. Der kapillare Einbruch durch molekularen Sog

Damit wenden wir uns den in Abschnitt III angeführten fünf Bedingungen für labile Grenzflächen zu.

Grundsätzlich kann eine Vergrößerung der spezifischen Grenzfläche sich nur in Gestalt von „Aufspaltungen“ verraten, die von der Oberfläche her zu erwarten sind. Solche „Einbrüche“, die im Gegensatz zu positiver Oberflächenspannung (mit dem Ziel spezifisch kleinster Oberfläche und einem statischen Endzustand) eine immer feiner werdende Verteilung mit stetig wachsender spezifischer Oberfläche anstreben, müßten kontinuierlich in difforme Kapillarfäden übergehen²⁾, die schließlich der Diffusion zum Opfer fallen. Dieser Vorgang und damit die ersten drei Bedingungen, sind schon im Fall Abb. 1 erfüllt. Solche Kapillarfäden „suchen“ von selbst zu „schwinden“, sind also im wahrsten Sinne des Wortes „schwindsüchtig“. Der Abbau solcher Flüssigkeitsfäden durch Substanzverzehr (echte Lösung) übt notwendigerweise einen zusätzlichen Sog auf das Schlierenzentrum aus, welches sich dadurch konkav einstülpt. Er hat damit einen selbsttätigen Substanznachschub zur Folge, der sich zugleich als Antrieb für örtliche Kapillarströmungen betätigt. Denn an den erweiterten Grenzflächen bildet sich sofort durch gegenseitige Verzahnung der löslichen Molekel eine ultrafeine Friktion aus (Abb. 3), durch welche benachbarte Flüssigkeitsteile mitgerissen werden und ein allgemeiner Umlauf nach Maßgabe der herrschenden Molekularkräfte zustande kommt. An ihm müßte sich, sofern die Zähigkeit des Flüssigkeitspaares dies zuläßt, unter bestimmten Voraussetzungen das Bild einer irgendwie hydrodynamisch geordneten Strömung flüssiger

Kapillarfäden nachweisen lassen, auch wenn man die Zeitlupenverhältnisse am Glase verläßt.

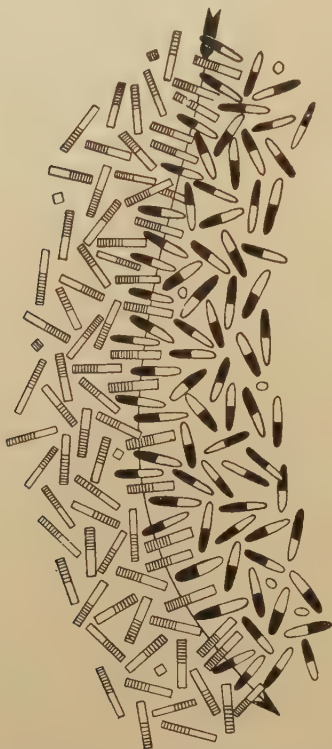


Abb. 3 Dipolare Ausrichtung d. Moleküle an der Grenzfläche als Ursache der Friktion. — Schema.

VI. Das Schlierenwirbel-Phänomen

Tatsächlich gelingt es ohne weiteres, an bestimmten Flüssigkeitspaaren, deren spezifisches Gewicht, Molekularkräfte und Diffusionsfähigkeit im geeigneten Verhältnis zueinander stehen, experimentell den qualitativen Nachweis zu erbringen³⁾, daß die gleichen spontanen Einbrüche und Aufspaltungen stattfinden, wie bei dem Ausgangspräparat der Glasschmelze, nur natürlich so viel lebhafter, z. T. geradezu mit Vehemenz, daß es besonderer experimenteller Anordnung bedarf, um die analogen Vorgänge zu demonstrieren. Ein Wassertropfen auf Essigsäure, der in einer schmalen Küvette gezwungen wird, sich vorzugsweise zweidimensional anzuordnen, unterliegt durch die hier auftretende Energie einer förmlichen Durchwirbelung, die minutenlang von den Molekularkräften unterhalten wird (Abb. 4). Sie bedeutet nichts anderes als die Mechanik eines Verteilungsvorgangs bis ins Unendliche durch Molekularkräfte, die einer Diffusion vorangeht und dieser erst zur inten-



Abb. 4 Ausbildung d. Spaltfläche (kapillares Einsaugen) in einem auf Essigsäure schwimmenden Wassertropfen. Der Diffusionsvorgang bewirkt Nachlieferung von Substanz, Wirbelbildung und Ausweitung des Tropfens. — Im gestrichelten Bereich analoger Vorgang zu Abb. 1a. $M = 1:1$.

sivierten Wirksamkeit verhilft, also ein labiles Durchgangsstadium bildet. Damit wäre auch die vierte und fünfte der obengenannten Bedingungen erfüllt. Auch bei der Uberschichtung von gefärbter Essigsäure (+ Glycerin als „Viskositätsbremse“) mit Wasser tritt ein solcher Einbruch wiederholt ein (Abb. 5)²⁾ und wirkt als Antrieb für eine lebhafte Rotation in ganzen Wirbelreihen, die sich bei geeigneter Ausstattung mit Indikatoren successive färben und dadurch sowohl den substantiellen, als auch den energetischen Ablauf offenbaren (Abb. 6).

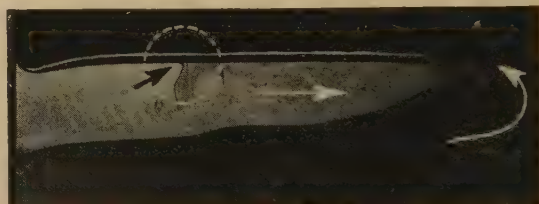


Abb. 5 Einsaugen kapillarer Strömungsfäden v. oben her in eine Wasserschicht, die sich über Essigsäure zu schichten versucht, aber von dieser gegenläufig überspreizt wird. $M = 1:1$.

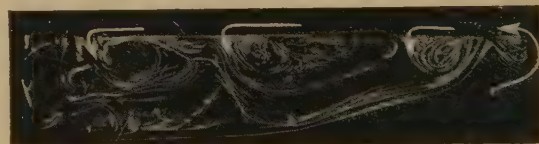


Abb. 6 Gegenläufige Schlierenwirbel bei der Ausbreitung einer Wasserschicht auf Essigsäure, verursacht durch kapillare Aufspaltung von der Oberfläche her (Aufnahme entsprechend Abb. 5, jedoch unter Anwendung des Toepler'schen Schlierenprinzips).

Diese Vorgänge haben sich in photographischen Reihenbildern nach dem Toepler'schen Schlierenverfahren bis zur eintretenden Homogenisierung verfolgen lassen³⁾.

Bei ausreichender Angleichung der spezifischen Gewichte des Flüssigkeitspaares

Essigsäure/Wasser durch Auflösung von Kochsalz im Wasser, ergibt sich eine Wandlung des Phänomens. Der Einbruch der labilen Grenzfläche beginnt dann nämlich sich in gleicher Weise zu vollziehen, wie er bereits als „Intertraction“ oder „Barophorese“ behandelt wurde, d. h. es bilden sich — aufwärts oder abwärts gerichtet — Schlierenschläuche mit tropfenförmigen Köpfen (Abb. 7), die eine Ausweitung der Grenz-

also ein kontinuierlicher Uebergang des einen Phänomens in das andere, d. h. von friktionsloser Diffusion bis zur hydrodynamischen Ausrichtung von Kapillaren, zu bestehen. Daraus wäre zu schließen, daß die Frage, in welcher Form sich die Grenzfläche der löslichen Flüssigkeiten verhält, d. h. ob sie ein Opfer der Schwerkraft oder der Kapillarität wird, von der gegenseitigen Abstimmung aller an diesen Vorgängen beteiligten

Größen abhängt: Ober- bzw. Grenzflächenspannung, Löslichkeit u. Diffusionsfähigkeit, Schwerkraft, unter denen die Folgen einer „negativen“ Grenzflächenspannung als Grenz- und Sonderfall auftreten können.



Abb. 7 „Intertraction“ od. „Barophorese“: Spontaner (scheinbar tropfenförmiger) Einbruch eines spezifisch schwereren Flüssigkeitsmassivs A auf dem Boden einer Flüssigkeit B, nach oben in Form zahlreicher Kapillaren und Fibrillen, die durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit an der Grenzfläche verursacht werden, aber auch spezifisch höhere Diffusionsflächen annehmen und erst sekundär dem Schwund verfallen. A = Essigsäure, B = Wasser mit NaCl beschwert. (Spez. Gew.-Differenz $< 0,05$) Aufnahme nach dem Toeplerschen Schlierenverfahren in „zweidimensionaler“ Kuvette. M = 1:1.

fläche (scheinbar entgegengesetzt zur Schwerkraft, vgl. Abschnitt II) bewerkstelligen und die Substanz dadurch ebenfalls in erhöhtem Maße der Diffusion preisgeben. Bemerkenswert ist der Umstand, daß das Schlierenwirbel-Phänomen also mit zunehmender Angleichung der spezifischen Gewichte in diese Form einer Vergrößerung der Grenzfläche übergeht (Abb. 8). Es hat sich bei fotografischer Anordnung nach dem Toeplerschen Schlierenprinzip im Bilde festhalten lassen, daß einzelne Wirbel schließlich durch Diffusion der Schlierenfäden sich in tropfenförmige Höfe verwandeln, die sich dann ebenso verhalten, wie bei der Barophorese und in die Flüssigkeit hinein- „regnen“. Sie können in Scharen auftreten und bilden demnach offenbar eine sehr viel „gemäßigtere“ Aeußerungsform der molekularen Kräfte an der Grenzfläche als die Schlierenwirbel, deren freie Energie sich über die Schwerkraft hinwegsetzt. Es scheint

VII. Mechanische Auslegung des Phänomens

Man befindet sich trotzdem mit der „negativen Grenzflächenspannung“ in einer gewissen Verlegenheit, denn zweifellos ist das Phänomen hydrodynamischer Durchwirbelung die Folge einer molekularen Kraftäußerung. Kräfte sind aber als gerichtete Größen stets positiv: sie können nur unter äußeren Einflüssen ihre Richtung ändern. So ist es auch hier:

Der nach klassischer Definition „kapillaraktive“ Stoff A verfügt nicht etwa über keine Oberflächenspannung, sondern über eine so geringe, daß sie von den Molekularkräften der Umgebung, d. h. an der gemeinsamen Grenzfläche, überwältigt wird und an Stelle einer Verminderung der spezifischen Berührungsfläche ihre spontane Vergrößerung durch tangential Ausbreitung und kapillaren Einbruch in die Grundflüssigkeit vornimmt. Der eigentliche Antrieb zu dem Vorgang geht also von den Sogkräften B's aus (daher sinnfälliger: Kapillar-Passivität von A!). Bezogen auf A jedoch, den Stoff, der uns hier interessiert, d. h. wenn man den molekularen Einfluß von B abstrahiert, ergibt sich ein Verhalten, „als ob“ es eine Folge „negativer Oberflächenspannung“ sei, die zwar als „Kraft“ für sich eine Fiktion ist, aber allein betrachtet die Forderungen erfüllt, die oben an ihre Voraussetzungen und Folgen zu stellen waren, nämlich: Labilität der Grenzfläche, Arbeitsgewinn bei ihrer Vergrößerung, spontan-unendliche Ausweitung der spezifischen Berührungsfläche. Sie bietet also die gedankliche Handhabung



Abb. 8 Die Substanz eines in (mit NaCl) beschwertem Wasser schwebenden Tropfens wird durch tangentielle Molekularkräfte an der Oberfläche abgebaut und durch kapillare Hydrodynamik der Grundflüssigkeit einverleibt. Die Masse des untergesunkenen Tropfens ist nur auf dem letzten Bild als Bodenflüssigkeit zu erkennen, bei welcher sich bereits „Intertraction“ nach Abb. 7 bestätigt. Das erste, die zwei nächsten und das letzte Bild sind drei Versuchsreihen entnommen und zeigen, daß das „Schlierenwirbel-Phänomen“ mit zunehmender Angleichung der spezifischen Gewichte in das „Regen-Phänomen“ übergeht.

zur Deutung des Aufspaltungsphänomens, solange eine sonstige ebenso plausible Erklärung dafür nicht gegeben werden kann oder man es nicht vorzieht, eine anderweitige Begriffsdefinition aufzustellen und anzuwenden. Es gehört eben zur labilen Natur einer „negativen Oberflächenspannung“, sich dynamisch in Form von Strömungsvorgängen, also als „molekulare Hydrodynamik“ zu betätigen und dementsprechend ihr eigentliches Wesen in Form der qualitativ beschriebenen Lösungsmechanik zu verraten. Denn daß es sich bei diesen Vorgängen, wie z. B. Abb. 1 nicht um rein hydrodynamische handelt, geht allein aus dem Umstand hervor, daß dann auch bei der Ausbreitung von Oelschichten, letztlich beim Zusammentreffen verschiedener Ausbreitungsbereiche, eine Aufspaltung der Grundmasse stattfinden müßte; das ist aber nicht der Fall.

Darüber hinaus ist das Phänomen als solches und seine praktische Bedeutung (sogar für industrielle Vorgänge)¹⁾ unabhängig von der begrifflichen Klärung und der dabei wirksam auftretenden Kräfte und ihrem Mischeffekt.

VIII. Die Randwinkel des Flüssigkeitsfilms als Kriterium für das Einsetzen einer kapillaren Strömungsmechanik

Es wird sich wohl kaum der Randwinkel der Oberflächenflüssigkeit, mit dem sie sich auf der Unterlage labil ausbreitet, dynamisch bestimmen lassen. Aber es wäre nicht nur denkbar, sondern naheliegend, daß er ein Kriterium dafür ist, ob ein molekular-hydrodynamischer Effekt zu erwarten ist oder nicht. Eine Flüssigkeit A, die sich äußerstenfalls mit einem Randwinkel von 90° ausbreitet (linke Hälfte in Abb. 9), erzeugt eine Kommunikationswelle (b), die sie einfach vor sich herschiebt und „niederwalzt“ (vgl. Abb. 7, Glastechn. Ber. 21, Nr. 3, 60 [1943]). Je spitzer dieser Randwinkel infolge molekularen Sogs der Unterlage in tangentialer Richtung ist (linke Hälfte in Abb. 9), je intensiver also ein primäres Haftvermögen durch Molekularkräfte sekundär zu einer Löslichkeitsvereinigung drängt, desto eher „bohrt“ sich diese Schicht in die Kommunikationswelle hinein und erleidet eine Ablenkung ins Innere. In diesem Augenblick geht die tangentielle Adhäsion in eine transversale Sorptionskapillare über, die die Richtung einer Resultierenden einschlägt. Die mit ihr sekundär einsetzende Lösung durch Diffusion wird zur Ursache hydrodynamischer Vorgänge. Die Ausbreitungswelle A wird sich um so eher in B „einbohren“, je spezifisch leichter und weniger viskos B ist, weil die Kopfwelle B sich dann noch mehr vor A „auftürmen“ wird (rechte Hälfte in Abb. 9). Am ehesten wird also der Effekt

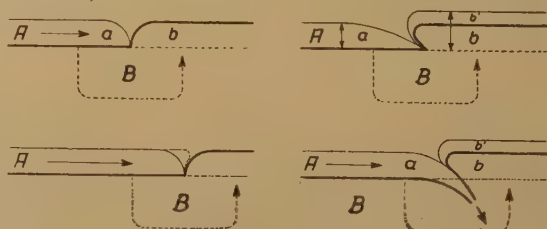


Abb. 9 Links: Ein Flüssigkeitsfilm (a) des Stoffes A mit wenig spitzem Randwinkel (geringe Sogkräfte von B) schiebt die kommunizierende Welle b der Flüssigkeit B vor sich her. (Schematisch)
Rechts: Ein Flüssigkeitsfilm (a) des Stoffes A mit spitzem Randwinkel bohrt sich in die Kommunikationswelle b des Stoffes B ein und bildet eine Sorptions-Kapillare, die sich hydrodynamisch auswirkt, besonders dann, wenn b' überhöht ausfällt.

eintreten, wenn A überhaupt die spezifisch schwerere Flüssigkeit ist und nur durch Kapillaritätskräfte an die Oberfläche geholt wurde. Diesen Fall wird es nicht häufig geben, denn im allgemeinen kommt den spezifisch schwereren und viskoserer Flüssigkeiten auch die größere Oberflächenspannung zu. Um so bedeutungsvoller müßten sich solche Paare verhalten, bei denen die Werte von spezifischem Gewicht und Oberflächenspannung überhaupt umgekehrt liegen, denn jetzt stehen sich — übertrieben gesprochen — eine „scharfe Flüssigkeitsschneide“ und ein besonders stumpfer Wellenkopt gegenüber. So trifft es auch für den behandelten Fall zu.

Danach wäre das Spiel der Molekularkräfte an dem peripheren Randwinkel der Oberflächenschicht eines löslichen Flüssigkeitspaares, mechanisch gesehen, ausschlag-

gebend für das Prinzip einer kapillaren Dispersion, welches sich mit derjenigen Kräfteverteilung deckt, wie sie erwartungsgemäß auch einer Auswirkung negativer Spannungen in der Grenzfläche entspringen müßten und mit ihnen identisch ist.

Schlußfolgerung

Das demonstrative Experiment läßt die Oberflächenspannung als Materialkonstante in Form von Grenzflächenkräften auf Grund einer Art „negativen“ Verhaltens wichtig erscheinen für den Homogenisierungsvorgang solcher löslicher Flüssigkeitspaare, bei welchen die auftretenden Kapillarkräfte diejenigen der Diffusion stark genug übertreffen, um die molekulare Substanzverteilung im Sinne einer Difformation durch Kapillarität über eine hydrodynamisch wirkende Mechanik spontan erheblich zu steigern.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M. (Direktor Professor Dr. B. Rajewsky).

Sedimentationsbestimmungen durch elektrische Widerstandsmessung

Von H. Schwan

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 1. 9. 1948)

Einleitung

Die Untersuchung von Sedimentationsvorgängen spielt in der Kolloidforschung und Medizin eine große Rolle. Die bisher zur Anwendung gelangenden Methoden bestehen darin, daß man die zu untersuchende Flüssigkeit sich absetzen läßt, und die Absetzgeschwindigkeit der Grenze der von Teilchen freien gegen die mit Teilchen angefüllte Flüssigkeit bestimmt. Für den Bereich der Medizin erfuhr dieses Verfahren eine Vervollkommnung durch die von Westergreen entwickelte Methodik der Bestimmung der Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit. Da aber der Durchmesser und die Oberflächenbeschaffenheit der für die Sedimentation verwandten Röhrchen auf die Senkungsgeschwindigkeit von großem Einfluß ist, ist es schwer, in verschiedenen Glasröhrchen Sedimentationsvorgänge zu reproduzieren. Hinzu kommt, daß die Grenze der Flüssigkeit mit dispergierten Teilchen und der von Teilchen bereits freien Flüssigkeit nicht immer scharf ist. Gerade aus der Geschwindigkeit des Absinkens dieser Grenze in den senkrecht aufgestellten Meßgefäßen aber wird die Senkungsgeschwindigkeit entnommen. Messun-

gen des elektrischen Widerstandes von Blut im Rahmen der von Rajewsky¹⁾ durchgeführten elektrischen Untersuchungen biologischer Körper führten zu der Vermutung, daß die infolge der Sedimentation eintretende Widerstandsänderung ein wesentlich genaueres Maß für die Senkungsgeschwindigkeit als die bisher verwandte Methode ist. Sie ist zudem nicht an das Vorliegen einer scharfen Grenze — feine Flüssigkeit/kolloide Lösung — gebunden und es ist möglich, an Stelle des bisher wegen der erforderlichen Durchsichtigkeit nötigen Glases andere Materialien zu verwenden. So können leichter exakt gleiche geometrische Daten der Meßgefäße erreicht werden (Rajewsky).

In der vorliegenden Arbeit seien zunächst die vom Verfasser ermittelten theoretischen Zusammenhänge zwischen Senkung und Widerstandsänderung dargelegt und sodann einige Meßergebnisse mitgeteilt. Letztere liefern Belege zu der entwickelten Theorie und lassen die Vorzüge der neuen Methode erkennen.

¹⁾ Rajewsky, B., Ergebnisse biophysikalischer Forschung 1 (Leipzig 1939); Schwan, H., Z. ges. exper. Med. 109, 531 (1941).

Der Mechanismus der Widerstandsänderung bei der Senkung

Für die folgenden Berechnungen sei zunächst angenommen, daß die Volumenkonzentration p der Blutkörperchen (Verhältnis des Volumens der Blutkörperchen zum Gesamtvolumen des Blutes) unabhängig von der Höhe ist. Das der Theorie zugrundeliegende Widerstandsgefäß ist in Abb. 1 dargestellt. Es besteht aus einer Kapillaren überall gleichen Querschnitts q und zwei Elektroden, die so klein angenommen werden, daß sie die Senkung nicht behindern. Der Elektrodenabstand sei mit d bezeichnet, die untere Elektrode befinde sich im Abstand e vom unteren Kapillarenende. Das Blut sei ursprünglich bis zur Höhe h aufgesogen, a gibt an, wie hoch sich im betrachteten Zeitpunkt die Blut-Serumgrenze befindet.

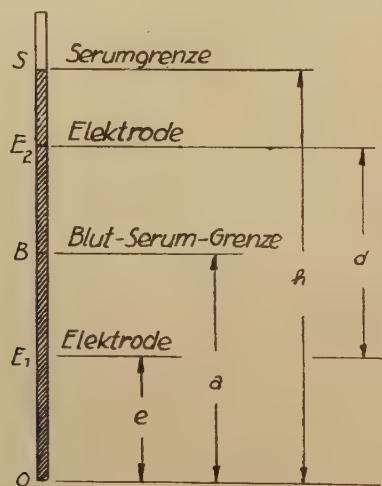


Abb. 1 Schema der Meßanordnung

Ist λ_S die Leitfähigkeit des Serums, so ergibt sich für den Widerstand R_S der Serumsäule BE_2

$$R_S = \frac{1}{\lambda_S} \cdot \frac{d + e - a}{q} \quad (1)$$

Entsprechend folgt für den Widerstand der Blutsäule BE_1

$$R_B = \frac{1}{\lambda_B} \cdot \frac{a - e}{q} \quad (2)$$

Die Leitfähigkeit des Blutes λ_B ist eine Funktion der Volumenkonzentration p . Nach Maxwell gilt

$$\lambda_B = \lambda_S \frac{1 - p}{1 + p/2} \quad (3)$$

Diese Beziehung gilt streng nur bei kugliger Gestalt der Erythrozyten. Ueber ihre Anwendung auf das System Blut liegen

mehrere Arbeiten vor, so u. a. von Oker-Blom²⁾, Gram³⁾ und Fricke⁴⁾. Unsere eigenen Versuche, über die noch berichtet wird, zeigten, daß eine ungefähre Uebereinstimmung mit dem Experiment bei nicht zu großen Volumenkonzentrationen vorliegt. Für die hier behandelte Theorie, der nur orientierender Charakter zuzuordnen ist, kann die von Maxwell angegebene Beziehung jedenfalls benutzt werden.

Die Vereinigung von (3) mit (2) bedingt

$$R_B = \frac{1 + p/2}{1 - p} \cdot \frac{1}{\lambda_S} \cdot \frac{a - e}{q} \quad (4)$$

Für den Widerstand zwischen den Elektroden E_1 und E_2 folgt also

$$R = R_S + R_B = \frac{1}{\lambda_S q} \left[d + e - a + (a - e) \frac{1 + p/2}{1 - p} \right] \quad (5)$$

Da die Gesamtzahl der Erythrozyten während des Senkungsvorganges unverändert bleibt, muß gelten

$$p \cdot a = p_0 \cdot h \quad (6)$$

worin p_0 die anfängliche Volumenkonzentration ist. Für (5) folgt daher aus

$$R = \frac{1}{\lambda_S q} \left[d + (a - e) \frac{3/2 p}{1 - p} \right]$$

nach kurzer Zwischenrechnung

$$R = \frac{1}{\lambda_S q} \left(d + \frac{3}{2} p_0 h \frac{a - e}{a - p_0 h} \right) \quad (7)$$

Ist a kleiner als e , so ist der ganze Elektrodenzwischenraum mit Serum gefüllt. Dieser Fall interessiert nicht, da eine Widerstandsänderung dann nicht mehr erfolgen kann. Daher ist nur a größer als e für uns wichtig. Da weiterhin wegen der Definition von p $p < 1$ gilt, folgt aus Gleichung (6) $a > p_0 h$. Damit sind in Gleichung (7) $a - e$ und $a - p_0 h$ positive Größen. R ist also größer als $\frac{d}{\lambda_S q}$. Dieser Wert würde vorliegen, wenn der Elektrodenzwischenraum mit Serum ganz gefüllt wäre. Wir haben das Ziel, die Abhängigkeit des Widerstandes R von der Bluthöhe a möglichst groß zu gestalten. Es ist daher für uns die Widerstandsänderung, die einer a -Änderung um die Längeneinheit zugeordnet ist, wichtig. Diese wird gegeben durch den Differentialquotienten $\frac{dR}{da}$. Er ergibt sich aus Gleichung (7) zu

²⁾ Oker-Blom, Arch. Physiol. 79, 510 (1900).

³⁾ Gram, J. biol. Chem., 59 (1924).

⁴⁾ Fricke, Physics, 1, Nr. 2, 106 (1931).

$$\frac{dR}{da} = \frac{1}{\lambda_{sq}} \cdot \frac{3}{2} \cdot p_0 h \frac{e - p_0 h}{(a - p_0 h)^2} \tag{8}$$

Für $e = p_0 h$ ist $\frac{dR}{da}$ gleich Null, und zwar für alle a -Werte, die von $p_0 h$ verschieden sind. Haben die Erythrozyten sich genügend lange absetzen können, so ist im Blutraum praktisch $p=1$. Der zugehörige a -Wert ist nach (6) also dann durch $p_0 h$ gegeben. Es ergibt sich somit aus (8) folgende wichtige Erkenntnis: Wird der unterhalb der unteren Elektrode zur Verfügung stehende Raum so bemessen, daß $e=p_0 h$, d. h. daß im Falle vollständigen Absetzens die Blutkörperchen gerade bis zur unteren Elektrode reichen, so erfährt der Widerstand während des ganzen Senkvorganges keine Änderung. Bei allen Blutuntersuchungen, bei denen der spezifische Widerstand über längere Zeit untersucht werden soll, wird man daher die benutzte Widerstandskapillare entsprechend dimensionieren bzw. das Blut so hoch aufsaugen, daß $h=e/p_0$ gilt. Damit die obere Elektrode, ohne diese Forderung zu verletzen, mit Blut umgeben werden kann, muß der Elektrodenabstand kleiner als $h - e = e(1/p_0 - 1)$ sein.

Wir wollen unsere Kapillare so bemessen, daß die R -Abhängigkeit von a groß ist. Um dies zu erreichen, muß nach (8) die Kapillare so gebaut werden, daß der Betrag von $e-p_0 h$ möglichst groß wird. Das kann auf zwei verschiedene Weisen erreicht werden:

1. e ist sehr viel größer als $p_0 h$. Dann ist $\frac{dR}{da}$ positiv. Da mit sinkender Blut-Serumgrenze a kleiner wird, sinkt also R mit fortschreitender Zeit, bis der gesamte Elektrodenzwischenraum mit Serum gefüllt ist.

2. Es gilt $e = 0$. Es ist dann

$$\frac{dR}{da} = -\frac{3}{2} \frac{p_0^2 h^2}{\lambda_{sq}(a - p_0 h)^2} = -\frac{3}{2\lambda_{sq} \left(\frac{a}{p_0 h} - 1 \right)^2} \tag{9}$$

kleiner als Null: R nimmt zu, wenn a abnimmt.

Es ergibt sich also, daß je nach der Kapillarenform der Widerstand entweder dauernd zunimmt, konstant bleibt oder sinkt. Der Fall, daß z. B. der Widerstand erst zu- und dann abnimmt, kann demnach nicht eintreten. Welche der beiden Möglichkeiten zur Erzielung einer starken R -Abhängigkeit von a vorzuziehen ist, soll jetzt untersucht werden.

Der Fall $e = 0$.

Die prozentuale R -Änderung für eine a -Änderung um die Längeneinheit wird ge-

geben durch $\frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da}$. Sie hat nach (7) und (9) für $e = 0$ den Wert

$$\frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} = \frac{100}{\frac{1}{\lambda_{sq}} \left(d + \frac{3}{2} p_0 h \frac{a}{a - p_0 h} \right)} \cdot \frac{-3 p_0^2 h^2}{2 \lambda_{sq} (a - p_0 h)^2}$$
$$\left| \frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} \right| = \frac{150 p_0^2 h^2}{(a - p_0 h)^2 \left(d + \frac{3}{2} p_0 h \frac{a}{a - p_0 h} \right)} \tag{10}$$

Da es erwünscht ist, mit einer kleinen Beobachtungszeit auszukommen, interessiert die prozentuale Widerstandsänderung zu Beginn der Senkung. Hierfür kann a ungefähr mit h gleichgesetzt werden. Aus (10) folgt somit

$$\left| \frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} \right|_{a \approx h} = \frac{150 p_0^2}{(1 - p_0)^2 \left(d + \frac{3}{2} p_0 \frac{h}{1 - p_0} \right)} \tag{11}$$

Aus (11) ist zu entnehmen, daß die anfängliche prozentuale Widerstandsänderung für möglichst kleines h eine maximale ist. Da die obere Elektrode aber umspült sein muß, ist das kleinste h durch d gegeben. Dafür erhalten wir

$$\left| \frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} \right|_{a \approx h=d} = \frac{150 p_0^2}{(1 - p_0)^2 d \left(1 + \frac{3}{2} \frac{p_0}{1 - p_0} \right)}$$
$$= \frac{150 p_0^2}{d \left[1 - \frac{p_0}{2} (1 + p_0) \right]} \tag{12}$$

Bei Blut mit einer Volumenkonzentration von 33% z. B. ist $p_0 = 1/3$. Aus (12) folgt dafür bei einer Kapillaren mit $d = 100$ mm für eine anfängliche a -Änderung um 1 mm eine prozentuale R -Änderung von $100 \frac{dR}{da} = 0,21\%$. Mit einer guten Widerstandsbrücke, so wie sie vom Verfasser an anderer Stelle beschrieben wurde⁵⁾, läßt sich eine Ablesegenauigkeit von 0,1% erreichen. Eine weitere Heraussetzung der Genauigkeit ist nur schwer möglich, da u. a. geringfügige Temperaturschwankungen von weniger als $1/20^\circ$ zu stark stören. Eine Senkung um 1 mm würde also eine R -Änderung bedingen, die nur um den Faktor 2,1 über der Meßgenauigkeit liegt. Damit wäre die elektrische Methode der Senkungsbestimmung nicht genauer als die bisher übliche. Der Fall $e = 0$ liefert genauere Ergebnisse, wenn d verkleinert wird, wie (12) leicht zu entnehmen ist. Einer solchen Verkleinerung steht aber entgegen, daß die Senkungsgeschwindigkeit wegen der schneller eintretenden Anhäu-

⁵⁾ Schwan, Z. ges. exper. Med., 109, 531 (1941).

fung von Blutkörperchen herabgesetzt wird, man also länger warten muß, bis eine Aenderung von 1 mm erzielt wird.

Der Fall $e \gg p_0 h$

Neben anderen Größen ist $\frac{dR}{da}$ gemäß Gleichung (8) von der Differenz $e - p_0 h$ proportional abhängig. In keinem anderen Glied tritt e außerdem noch auf. Für den vorstehend behandelten Fall $e = 0$ nimmt diese Differenz den Betrag von $p_0 h$ an. Damit die Widerstandsänderung $\frac{dR}{da}$ größer als im Falle $e = 0$ wird, muß also gefordert werden, daß $e - p_0 h > p_0 h$ und somit $e > 2p_0 h$ gilt. Für normale Konzentrationen von etwa p_0 gleich $1/3$ folgt daher $e > 2h/3$. Der unterhalb der unteren Elektrode E_1 befindliche Raum ist somit groß zu gestalten. Der damit verbundene Nachteil eines großen Blutbedarfes kann nur dann beseitigt werden, wenn es gelingt, das Volumen des Elektrodenzwischenraumes $E_1 E_2$ sehr klein zu gestalten, so daß man mit einem verhältnismäßig kleinen Raum $E_1 O$ auskommt, ohne die Forderung $e > 2p_0 h$ zu verletzen. Ueber die Gesichtspunkte, die bei der Berücksichtigung dieser Erkenntnis zu beachten sind, wird weiter unten berichtet werden.

Aus den Gleichungen (7) und (8) folgt für die prozentuale Widerstandsänderung bei einer Senkung um 1 mm

$$\frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} = \frac{150 p_0 h (e - p_0 h)}{(a - p_0 h)^2 \left(d + \frac{3}{2} p_0 h \frac{a - e}{a - p_0 h} \right)}$$

$$\frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} = \frac{300 p_0 h (e - p_0 h)}{2d(a - p_0 h)^2 + 3p_0 h(a - e)(a - p_0 h)} \quad (13)$$

Es interessiert wieder das anfängliche Verhalten. Für $a = h$ folgt aus (13)

$$\left[\frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} \right]_{a \approx h} = \frac{300 p_0 \left(\frac{e}{h} - p_0 \right)}{2d(1 - p_0)^2 + 3p_0(h - e)(1 - p_0)} \quad (14)$$

Nach (14) ist ein kleines h erwünscht, wenn eine große anfängliche prozentuale Widerstandsabhängigkeit erzielt werden soll. Es ist daher nicht angebracht, das Blut über die obere Elektrode aufzusaugen. Wir setzen daher $h = e + d$ und erhalten aus (14)

$$\left[\frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} \right]_{a \approx h = e + d} = \frac{300 p_0 \left(\frac{e}{h} - p_0 \right)}{2d(1 - p_0)^2 + 3p_0 d(1 - p_0)}$$

$$\left[\frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} \right]_{a \approx h = e + d} = \frac{300 p_0 \left(\frac{e}{h} - p_0 \right)}{d(2 - p_0 - p_0^2)} \quad (15)$$

Wie im Falle $e = 0$ folgt hieraus in Uebereinstimmung mit der weiter oben aufgestellten Forderung eines kleinen Volumens des

Elektrodenzwischenraumes, daß ein möglichst kleines d günstig ist. Da es freisteht, e beliebig groß zu wählen, kann eine Verringerung der Senkungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen vermieden werden. Zudem ist eine Vergrößerung von e nach (15) nur mit einer Zunahme der Widerstandsänderung verbunden.

Ist der Elektrodenabstand d klein gegen e , so kann $e = h$ gesetzt werden und damit $\frac{e}{h} - p_0 = 1 - p_0$. Aus (14) folgt dann in guter Näherung

$$\left[\frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} \right]_{a \approx h = e} = \frac{300(1 - p_0)p_0}{2d(1 - p_0)^2 + 3p_0 d(1 - p_0)}$$

$$\left[\frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} \right]_{a \approx h = e} = \frac{300 p_0}{2d(1 - p_0) + 3p_0 d} = \frac{300 p_0}{d(2 + p_0)} \quad (16)$$

Für den für $e = 0$ schon erörterten Fall $d = 100$ mm, $p_0 = 1/3$ ergibt sich jetzt eine anfängliche prozentuale Widerstandsänderung von 0,43% bei einer Senkung um 1 mm. Dieser Wert ist doppelt so groß wie im Falle $e = 0$. Bei Verkleinerung von d auf 30 mm erhalten wir 1,43%. Eine Senkung um 1 mm würde in diesem Falle also eine Widerstandsänderung bedingen, die um den Faktor 14 über der Meßgenauigkeit liegt. Die elektrische Methode wäre demnach der bisher üblichen an Genauigkeit weit überlegen. Legt man zugrunde, daß die Senkung in den Westergreenkapillaren auf $1/3$ mm genau ablesbar ist, so folgt für einen Elektrodenabstand von z. B. 3 cm, daß die elektrische Methode fünffach genauer ist.

Die Messung kann fortgesetzt werden, bis die Serumgrenze die untere Elektrode erreicht hat. Wegen der dann eintretenden Konstanz der Werte, die durch die Serumleitfähigkeit gegeben werden, ist es sinnlos, weiter zu messen. Für den damit festgelegten Endzustand $a = e$ ergibt sich aus (13)

$$\left[\frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} \right]_{a \approx e} = \frac{300 p_0 h (e - p_0 h)}{2d(e - p_0 h)^2}$$

$$\left[\frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} \right]_{a \approx e} = \frac{300 p_0 h}{2d(e - p_0 h)} \quad (17)$$

Ist d klein gegen e , so gilt annähernd $e = h$ und damit

$$\left[\frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} \right]_{a \approx e \approx h} = \frac{300 p_0}{2d(1 - p_0)} \quad (18)$$

Ein Vergleich mit Gleichung (16) zeigt, daß die prozentuale Widerstandsänderung bei Annäherung der Blut-Serumgrenze an die untere Elektrode größer als bei Beginn der Senkung ist. Für $p_0 = 1/3$ folgt aus Gleichung (16) $\frac{300}{7d}$ und aus Gleichung (18) $\frac{300}{4d}$ für die prozentuale R-Aenderung. Mit Fortgang der

Senkung läßt die prozentuale Widerstandsänderung für eine Senkung von 1 mm also keineswegs nach, sondern steigt bis zum 1,75fach größeren Endwert an. Dieser Anstieg der Genauigkeit ist ein stetiger, wie man Gleichung (13) entnehmen kann.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß bei geeignet konstruiertem Widerstandsgefäß die Aenderung des Widerstandes ein genaueres Maß für die Senkung als die bisher übliche Methode mit Westergreenkapillaren darstellt. Dazu kommt noch, daß eine unscharfe Blut-Serumgrenze in keiner Weise die Ablesegenauigkeit des elektrischen Widerstandes beeinträchtigt. Bei den Westergreenkapillaren dagegen wird die Genauigkeit hierdurch wesentlich herabgesetzt. Da der Vorgang der Senkung bei der neuen Methode nicht optisch verfolgt zu werden braucht, ist es nicht nötig, die Meßgefäße aus Glas herzustellen. Man kann daher ein Material wählen, in das die Kapillaren mit wesentlich größerer Genauigkeit gebohrt werden können als dies bei Glas der Fall ist. Infolgedessen lassen sich Ungenauigkeiten im Querschnitt, die die Sedimentationsgeschwindigkeit beeinflussen, vermeiden.

Bei den vorangegangenen Betrachtungen wurde vorausgesetzt, daß die Volumenkonzentration der Blutkörperchen unterhalb der Blut-Serumgrenze sich nicht mit der Höhe ändert. Wir haben diese Annahme nachgeprüft. Zu diesem Zweck wurde eine Bürette etwa 20 cm hoch mit Zitratblut gefüllt und senkrecht aufgestellt. Nachdem sich die Blutkörperchen 24 Stunden abgesetzt hatten, wurde das Blut vorsichtig unten aus der Bürette gelassen. Und zwar wurde die gesamte Blutmenge hierbei in 10 aufeinanderfolgenden Raten entnommen. Die Dichte der Volumenkonzentration dieser 10 Proben lieferte so ein ungefähres Bild der Konzentrationsabhängigkeit von der Höhe in der Bürette. Die Volumenkonzentration der Proben wurde durch Messung des spezifischen Widerstandes derselben mit Hilfe der Gleichung (3) bestimmt. Diese Messung sowie auch die folgenden wurde mit einer Wechselstrombrücke hoher Genauigkeit, die an anderer Stelle beschrieben ist⁶⁾, durchgeführt. Das hierbei benutzte, weiter unten eingehend beschriebene Widerstandsgefäß war entsprechend den oben entwickelten Gesichtspunkten so dimensioniert, daß die zeitliche Veränderung des Blutwiderstandes vernachlässigbar war. Die Leitfähigkeit des

Serums λ_s , die bei der Berechnung der Volumenkonzentration nach (3) außer λ_B noch bekannt sein muß, ergab sich durch Messung des über der Blutsäule abgestandenen Serums. Die Ergebnisse von zwei so vorgenommenen Versuchen sind in Abb. 2 dargestellt. Sie zeigen, daß die Volumenkonzentration nach unten eine geringe lineare Zunahme erfährt. Unmittelbar vor dem unteren Ende beginnt ein stärkerer Anstieg von etwa 30%. Es läßt sich daher sagen, daß die Annahme der Höhenunabhängigkeit der Volumenkonzentration p zwar ungenau ist. Jedoch ist sie in Anbetracht der Tatsache, daß im Elektrodenzwischenraum der ganz unten vorliegende stärkere Konzentrationsanstieg bei dem Verfahren mit großem e nicht wirksam sein kann, für die hier erstrebte prinzipielle Klärung der Frage des Zusammenhanges von Widerstandsänderung und Sedimentation statthaft.

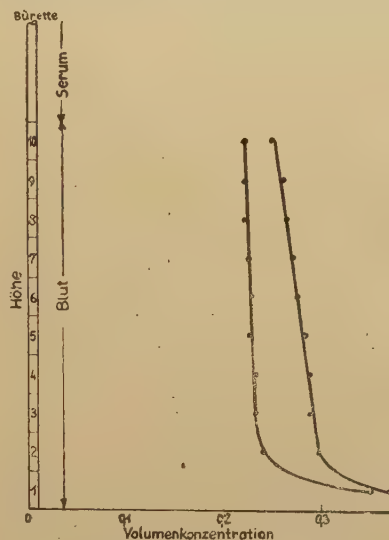


Abb. 2 Höhenabhängigkeit der Volumenkonzentration von abgestandenem Blut in einer Bürette (24 h abgestandenes Zitratblut von Hammel).

Sieht man von dem stärkeren Anstieg von p unmittelbar über dem unteren Ende der Bürette ab, so gibt eine Gerade die Abhängigkeit der Volumenkonzentration von der Höhe sehr gut wieder. Macht man die Annahme, daß der Abstand der unteren Elektrode vom Kapillarenende nicht zu klein ist, so ist im Elektrodenzwischenraum die Linearität gesichert. In dem in Abb. 2 dargestellten Fall z. B. folgt für drei Viertel der gesamten Höhe Linearität, d. h. es müßte hierfür $e > d/3$ gelten. Diese Forderung ist vor allem bei dem ausführlich behandelten Fall $e \gg p_1 h$ sicher erfüllt. Durch die Annahme des linearen Anstiegs von p nach unten hin erfährt die oben abgeleitete Theorie keine Beschränkung wie gezeigt werden soll.

Die Linearität der Volumenkonzentration bedingt

$$p = p_1 - K \cdot x. \quad (19)$$

Darin ist x der Abstand vom unteren Ende der Bürette bzw. Kapillare und p_1 die maximale Vo-

⁶⁾ Schwan, 1. c.

lumenkonzentration die bei $x=0$ auftritt. Die Konstante K ist durch die Steigung der Geraden gegeben. Für den Widerstand der Blutsäule folgt an Stelle von Gleichung (2) wegen der Höhenabhängigkeit von λ_B

$$R_B = \frac{1}{q} \int_e^a \frac{dx}{\lambda_B} \quad (20)$$

Die Formel von Maxwell (Gl. 3) lautet unter Benutzung von Gleichung (19)

$$\lambda_B = \lambda_S \cdot \frac{1 - p_1 + x \cdot K}{1 + \frac{p_1}{2} - x \cdot \frac{K}{2}} \quad (21)$$

Aus (20) folgt daher

$$R_B = \frac{1}{\lambda_S q} \int_e^a \frac{1 + \frac{p_1}{2} - \frac{K}{2} x}{1 - p_1 + K x} dx.$$

Die Integration hiervon liefert

$$R_B = \frac{1}{\lambda_S q} \left(\frac{e-a}{2} + \frac{3}{2K} \ln \frac{K \cdot a + 1 - p_1}{K \cdot e + 1 - p_1} \right) \quad (22)$$

Bezeichnen wir mit p_e die Volumenkonzentration an der unteren Elektrode und mit p_a die an der Blut-Serumgrenze, so gilt $p_1 - e \cdot K_e = p_e$ und $p_1 - a \cdot K_a = p_a$. Es folgt somit aus Gleichung (22)

$$R_B = \frac{1}{\lambda_S q} \left(\frac{e-a}{2} + \frac{3}{2K} \ln \frac{1-p_a}{1-p_e} \right) \quad (23)$$

Da nun aber der Unterschied $\Delta p = p_e - p_a$ klein gegen p_e angesetzt werden kann, gilt in guter Näherung

$$\ln \frac{1-p_a}{1-p_e} = \ln \left(1 + \frac{\Delta p}{1-p_e} \right) \approx \frac{\Delta p}{1-p_e}$$

und somit wegen

$$K = -\frac{dp}{dx} = \frac{p_e - p_a}{a - e} = \frac{\Delta p}{a - e}$$

anstelle von Gleichung (23)

$$R_B = \frac{1}{\lambda_S q} \left(\frac{e-a}{2} + \frac{3}{2} \frac{a-e}{1-p_e} \right) = \frac{a-e}{\lambda_S q} \frac{1 + \frac{p_e}{2}}{1-p_e} \quad (24)$$

Diesen Wert haben wir zu vergleichen mit dem in Gleichung (4) angegebenen um den Fehler beurteilen zu können, der bei der Vernachlässigung des linearen Verlaufes von p im Elektrodenzwischenraum entsteht. Die Volumenkonzentration in Gleichung (4) ist hierbei mit dem Wert gleichzusetzen, der sich bei Herstellung einer höhenunabhängigen Volumenkonzentration in der Bürette ergeben würde. Sie ist offenbar durch den Mittelwert $\frac{1}{a} \int_0^a p dx$ gegeben. Die Übereinstimmung der Gleichung (4) und (24) ist also um so genauer, je eher $\frac{1}{a} \int_0^a p dx$ mit p_e übereinstimmt. Die Ergebnisse der beiden in Abb. 2 dargestellten Versuchsreihen lassen erkennen, daß die Unterschiede von p_e und dem mittleren p , wenn nur e nicht zu klein ist, so gering sind, daß p_e mit dem Mittelwert von p gleichgesetzt werden darf. Dies bedeutet, daß die oben gemachte Annahme konstanten p -Wertes gerechtfertigt ist.

Experimentelle Ergebnisse

Im Folgenden seien einige Messungen kurz mitgeteilt, die vom Verfasser durchgeführt wurden, und zwar mit den Pipetten 1—4 der Abb. 3 und der in Abb. 4 dargestellten Zelle. Der Durchmesser der Kapillaren betrug bei den Zellen der Abb. 3 2,5 mm. Auf Grund von Untersuchungen von Westergreen, Horvat und Hasselhorst erreicht die Senkungsgeschwindigkeit von Blutkörperchen bei 2—3 mm ein Maximum. Infolgedessen wirken sich geringe Querschnittsschwankungen hier nicht so störend aus wie bei den wesentlich kleineren Querschnitten der üblichen Westergreenkapillaren. Bei der Kapillaren der Abb. 4 war der Durchmesser nur 1 mm, um die hier sonst

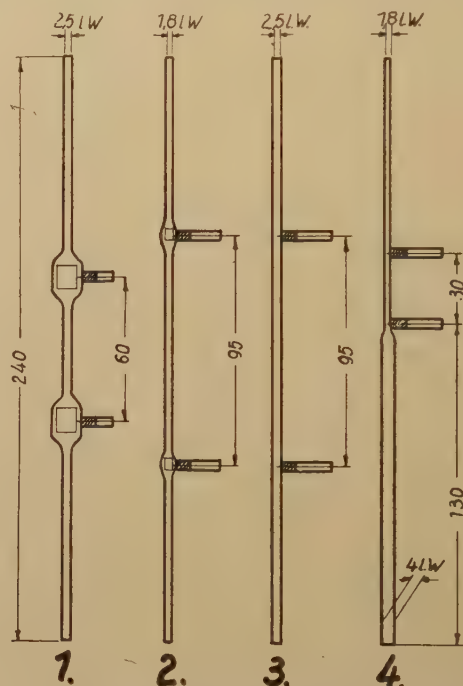


Abb. 3 Kapillaren zur Untersuchung des Einflusses der Senkung auf den Widerstand

wegen des kleineren Elektrodenabstandes auftretenden Polarisationserscheinungen zu beseitigen.

In Abb. 5 zeigen wir den zeitlichen Verlauf einer Widerstandskurve als Beispiel des Falles $p_0 h > e$, wie er mit der Pipette 1 gemessen wurde (obere Kurve). Bei der Pipette 2, die vor Pipette 1 den Vorteil zehnfach geringeren Flüssigkeitsbedarfes hat (0,5 statt 5 ccm), lagen gleiche Verhältnisse vor. Durch Verkleinerung der Elektrodenräume (Pipette 3) konnte der die Senkung störende Einfluß der Elektroden ganz wesentlich verringert werden. Der Fall $p_0 h = e$ konnte hier

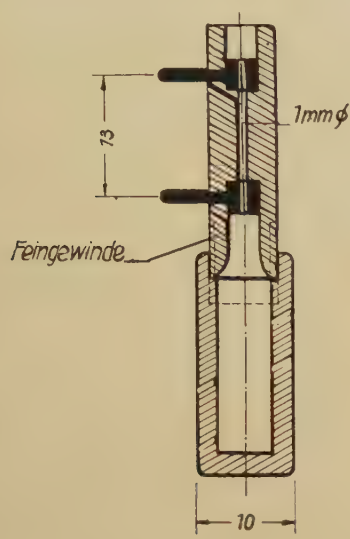


Abb. 4 Leitfähigkeitszelle für Sedimentationsuntersuchungen

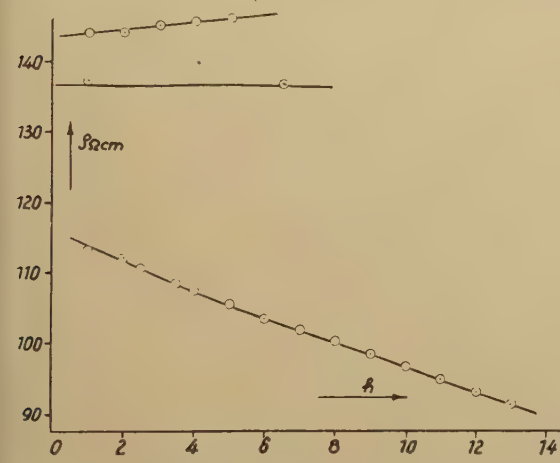


Abb. 5 Zeitlicher Gang des spezifischen Widerstandes in 3 verschiedenen Kapillaren

sehr gut erreicht werden. Durch Einführen eines kleinen Hartgummistabes in das untere Kapillarenende war es möglich, das Volumen unterhalb der unteren Elektrode so genau einzustellen, daß in 6½ Stunden der Widerstand bis auf eine zufällige Schwankung von 1 Prozent konstant blieb! (mittlere Kurve). Pipette 4 erfüllt die Forderung $e \gg p_0 h$. Das erforderliche große Volumen unterhalb der unteren Elektrode wurde durch ein langes und gleichzeitig erweitertes Kapillarenende erreicht. Die in Abb. 5 gezeigte untere Kurve beweist, das die vorausgesagte starke Abnahme des Widerstandes mit der Zeit eintritt. Und zwar wurde hier in etwa 24 Stunden die Senkung von 30 mm (Elektrodenabstand) zurückgelegt. Eine Senkung von 1 mm erfolgt also in 0,8 Stunden. Der

anfängliche Abfall pro 0,8 Stunden beträgt 1,5%, was mit dem theoretisch errechneten Wert von 1,43% (Gleichung 16) in ausgezeichneter Uebereinstimmung steht. Die in Abb. 5 dargestellten Messungen wurden mit Blut durchgeführt.

Bei der in Abb. 4 dargestellten Meßzelle wurde der Elektrodenabstand noch mehr verringert. Die an sich hierbei ansteigenden Polarisationsfehler wurden verhindert durch Ringelektroden aus Platin, die zudem den Vorteil haben, die Senkung nicht zu behindern. Das Material besteht aus Bernstein. Die Durchmesser von fünf verschiedenen Kapillaren konnten im Gegensatz zu Glaspipetten daher so gut in Uebereinstimmung gebracht werden, daß in allen fünf Zellen der Vorgang der Widerstandsänderung vollkommen gleich verläuft. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in das untere Gefäß gefüllt und dieses so lange hochgeschraubt, bis die Lösung die obere Elektrode bedeckt. Dann beginnt sofort die Messung. Die Blutergrenze durchläuft in dem in Abb. 6 gebrachten Beispiel in etwa 2½ Stunden die 13 mm des Elektrodenzwischenraumes. 1 mm entspricht also einer Zeit von 0,2 Stunden. Entsprechend einem p_0 von etwa 0,25, wie es bei dem Versuch vorlag, fordert die Theorie für eine Senkung von 1 mm

$$\left[\frac{100}{R} \cdot \frac{dR}{da} \right]_{a \approx h = e} = \frac{300 \cdot 4}{13 \left(R + \frac{1}{4} \right)} = 2,6 \%$$

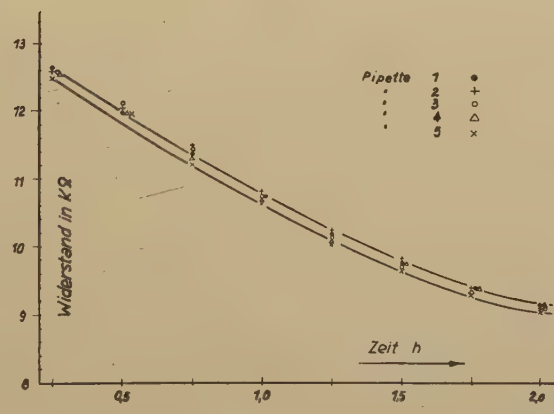


Abb. 6 Abhängigkeit des Widerstandes einer Blutsäule von der Zeit infolge der Sedimentation der Blutkörperchen

was gut damit übereinstimmt, daß die Messung in 0,2 Stunden am Anfang eine prozentuale Widerstandsänderung von 2,7% ergibt.

Zusammenfassung

Es wird über eine elektrische Methode berichtet, mit der es möglich ist, Sedimentationsvorgänge zu verfolgen. Das Ergebnis der theoretischen Ueberlegungen ist folgendes:

1. Wird die die Sedimentationsprodukte enthaltende Lösung in eine senkrecht angeordnete Zelle für Leitfähigkeitsmessungen gefüllt, so nimmt ihr elektrischer Widerstand mit fortschreitender Zeit entweder ständig zu, bleibt konstant oder sinkt während des ganzen Senkungsvorganges.
2. Um eine maximale Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Senkung zu erreichen, ist ein großes Volumen unterhalb der unteren Elektrode zu fordern. Der Elektrodenabstand soll möglichst klein sein und das Blut soll nicht weit über die obere Elektrode aufgesogen werden.

Experimentelle Untersuchungen mit verschieden konstruierten Meßgefäßen bestätigen die theoretisch gewonnenen Ergebnisse. Es konnte sowohl der Fall der zeitlichen Konstanz wie auch der Fall stärkster Abhängigkeit des elektrischen Blutwiderstandes von der Senkung demonstriert werden.

Vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1941 am Frankfurter Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik unter der Leitung von Herrn Professor Dr. B. Rajewsky durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Durchführung der Arbeit ermöglichte, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt. Herr Professor Laubenheimer vom Staatlichen Institut für experimentelle Therapie Frankfurt a. M. war so liebenswürdig, das für die Versuche benötigte Blut zur Verfügung zu stellen.

Biophysikalische Arbeitstagung in Mosbach vom 5.—8. April 1948

Von A. Münster (Wiesbaden-Kostheim)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. 9. 1948)

Vom 5.—8. April 1948 fand in Mosbach (Baden) eine biophysikalische Arbeitstagung statt, zu der zahlreiche Physiker, Physikochemiker, Chemiker und Biologen erschienen waren. Die Vorträge und Diskussionen gruppieren sich um die beiden Themen „Zwischenmolekulare Kräfte“ und „Mutationen durch Bestrahlung“. Im Folgenden berichten wir kurz über einige Vorträge, die auch für die Leser der Kolloid-Zeitschrift von Interesse sein dürften.

G. Briegleb-Würzburg gab als Einleitung zum ersten Thema einen zusammenfassenden Überblick über die zwischenmolekularen Kräfte. Er erläuterte zunächst im Einzelnen den Dipol-Orientierungseffekt, den Dipol-Induktionseffekt und den quantenmechanischen Dispersionseffekt und zeigte dann an Potentialkurven einiger Moleküle die Überlagerung der verschiedenen Effekte zur vollständigen zwischenmolekularen Wechselwirkung. Bei großen Molekülen hat man mit verschiedenartiger Wirkungsweise der einzelnen Molekülbezirke zu rechnen. Die verschiedenen Assoziationstypen zu kleineren „Übermolekülen“, zu Ketten und „Geldrollen“, sowie die Parallellagerung langer Kettenmoleküle wurden an Beispielen erläutert. Die Möglichkeit verschiedener Assoziationen beim gleichen Molekül gibt Anlaß zur Einführung des Begriffes der Assoziationstautomerie. Bei starker Wechselwirkung wird die Elektronenverteilung der beteiligten Gruppen und u. U. auch die des restlichen Moleküls in charakteristischer, über die klassische Polarisierung hinausgehender Weise verändert. Diese Änderung des Bindungszustandes läßt sich nachweisen an der Änderung der Ultraschall- und Ramanfrequenzen, der Absorption im Sichtbaren oder UV, der Bindungsmomente und der diamagnetischen Suszeptibilität. Die Wasserstoff-

brücken-Bindung ist primär eine elektrostatische Wechselwirkung, der nichtklassische Effekte überlagert sind, die allerdings zur Bindungsenergie nicht mehr als ca. 1 kcal beitragen. Sie sind aber für sekundäre Effekte wie Änderung der Ladungsverteilung (über das Maß der klassischen Polarisierung) und evtl. eines Mesomeriegleichgewichtes verantwortlich. Mit der Änderung der Ladungsverteilung geht häufig eine Symmetrieänderung der äußeren Molekülform parallel, wie sich aus Dipol- und Raman-Messungen ergibt.

Th. Foerster-Göttingen zeigte, daß die Dispersionskräfte auf einer Kopplung der Elektronenbewegungen durch die in deren Rhythmus zeitlich veränderlichen elektrischen Kräfte beruhen. Im zeitlichen Mittel ergibt sich daraus stets eine Anziehung der betreffenden Moleküle. Die Kräfte sind besonders groß zwischen Molekülen, die starke Absorptionsgebiete für langwelliges Licht besitzen (Farbstoffe und ähnliche Verbindungen). Sie können hier in Medien hoher DK sogar entgegen der Coloumb'schen Abstoßung zu Assoziationen führen.

P. Jordan-Hamburg berichtete über die sensationellen Versuche von A. Rothén, bei denen eine Fernwirkung durch eine Kunststoff-Folie von 100 Å Dicke hindurch beobachtet wurde. Aus diesen und anderen Ergebnissen schloß er auf die Existenz weitreichender spezifischer Kräfte zwischen gleichen oder spiegelbildlich gleichen Molekülen.

K. Würtz-Göttingen zeigte zunächst, daß die Tatsache, daß Bindungen zwischen unpolaren Atomen durchweg einen polaren Anteil besitzen, der vielleicht eine einfache Erklärung der spezifischen Anziehung zwischen Stereoisomeren ermöglicht.

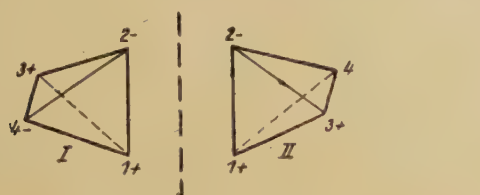


Abb. 1a

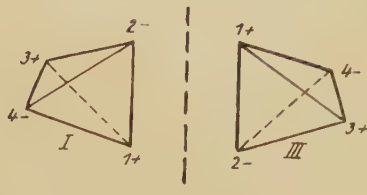


Abb. 1b

In Abb. 1a sind zwei gleiche tetraedrische Moleküle gezeichnet. In dieser Stellung liegen die Atome 3 und 4 so, daß eine Anziehung resultiert, aber die Lage von 1 und 2 ergibt Abstoßung. Dreht man das Molekül II, so daß die Atome 1 und 2 „richtig“ liegen, so liegen 3 und 4 „falsch“. Vertauscht man aber die Atome 1 und 2 und erzeugt so ein stereoisomeres Molekül III (Abb. 1b), so ergibt sich für alle Atome maximale Anziehung.

H-Brücken lassen sich durch zahlreiche physikalische Effekte nachweisen, am empfindlichsten aus der Änderung der ultraroten Schwingungsbanden. Es besteht ein empirischer Zusammenhang zwischen der Frequenzänderung und der Energie der H-Bindung. Diese Bindungsenergien liegen zwischen 5 und 8 kcal. Die Energie läßt sich stets als elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Dipolen abschätzen. Nennt man die das Proton tragende Gruppe Donator, die andere Akzeptor, so kann man eine ungefähre Reihenfolge von Donator- und Akzeptorstärken angeben. Die festesten H-Brücken werden zwischen starken Donatoren und starken Akzeptoren gebildet.

Donatorenstärken:

Stark: $\text{HF} > \text{starke Säuren (HCl, H}_2\text{SO}_4) > \text{Carboxyl- und Amidgruppe} > \text{alkoholische OH-Gruppe und H}_2\text{O} > \text{Amine und NH}_3$, schwach

Akzeptorstärken:

Stark: $\text{HF} > \text{CO der Carboxyl- und Amidgruppe} > \text{NH}_3 \text{ und Amine} > \text{OH-Gruppe und H}_2\text{O} > \text{Äther} > \text{Ketone} > \text{Aldehyde und Ester, Schwach.}$

Aus spektroskopischen Beobachtung und Strukturuntersuchungen ergibt sich, daß in Proteinen und geordneten Polypeptiden (Nylonfaser) H-Brücken vor allem zwischen benachbarten Amino- und Carboxylgruppen existieren. In Fällen, in denen Akzeptor- und Donatorgruppe zusammen eine innere Resonanz eines π -Elektronensystems besitzen (z. B. Carboxylgruppen, Amide usw.), bewirkt die H-Brücke durch Vergrößerung des Protonenabstandes und elektrische Symmetrisierung eine Erhöhung der inneren Resonanz. Der Effekt wird stärker, wenn Akzeptor und Donator sich gleichzeitig betätigen, wie z. B. in einem Doppelmolekülring oder in einer Folge von Brücken (System). Bei Proteinen sollten deshalb Anordnungen energetisch günstig sein, die es gestatten, solche Systeme von durch H-Brücken verbundenen Amidgruppen zwischen den gefalteten Polypeptidketten zu bilden. Die innere Resonanz der Amidgruppe dürfte hierbei um ca. 1 kcal/Mol verbessert werden. Diese Energie tritt als Verstärkung der H-Brücke in Erscheinung. Solche Systeme von H-Brücken können wahrscheinlich Ladungen, die infolge einer Ionisation (Protonenabspaltung) irgendwo auftreten, über einen Teil des Systems fortleiten. Dabei verschieben sich innerhalb einer Gruppe die π -Elektronen, während zwischen den Gruppen eine Art Grotthus-Austausch der Protonen stattfindet.

An einem derartigen System kann man eine Modellvorstellung der Mutation mit „Treffbereich“ erläutern, die in einer Lactam-Lactim-Umlagerung besteht. Die Aufnahme von Wasser in ein System von H-Brücken zwischen Carboxyl- und Iminogruppen ist energetisch ungünstig. Die Röntgenanalyse hat ergeben, daß die Kristalle von Pferde-Methämoglobin zwar durch Aufnahme von Wasser in zwischenmolekulare Räume quellen, daß die Moleküle selbst aber kein Wasser dabei aufnehmen.

G. Kortüm-Tübingen sprach über nicht-elektrostatische Kräfte in Elektrolytlösungen. Schon die Tatsache, daß die Debye-Hückel-Theorie bereits in wässriger Lösung der Ionenstärke 10^{-2} versagt oder daß sich stabile Komplex-Ionen wie Fe(CN)_6^{4-} entgegen der Coulomb-Abstoßung der CN^- -Ionen bilden, spricht dafür, daß die Coulombschen Kräfte zur Beschreibung der Verhältnisse nicht ausreichen. In wässriger Lösung werden letztere Kräfte durch die hohe DK so geschwächt, daß Kräfte geringerer Reichweite maßgebliche Bedeutung erlangen. Dies läßt sich experimentell durch optische Messungen an Farbstoff-Ionen sowie durch kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen an großen organischen Ionen zeigen.

H. Friedrich-Freksa-Tübingen behandelte die Bedeutung der zwischenmolekularen Kräfte für biochemische Reaktionen. Vor allem drei Gruppen von Erscheinungen sind hier wesentlich: 1. Die Spezifität, 2. die Fermentaktivierung, 3. die Möglichkeit weitreichender Kräfte. Die Spezifität tritt vor allem bei den enzymatischen und serologischen Reaktionen in Erscheinung. Man darf annehmen, daß sie durch eine in den geometrischen Abmessungen übereinstimmende und in der gegenseitigen Absättigung sich ergänzende Gruppierung bedingt ist. Ein Eiweißmolekül kann sowohl eine (evtl. mehrfach vorhandene) Spezifität besitzen (Hydrolasen, Antigen-Antikörper-Reaktionen) wie auch mehrere verschiedene (Dehydrasen, evtl. Phosphatasen). Die Fermentaktivierung besteht in einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie der betreffenden Reaktionen. Sie läßt sich quantitativ ermitteln, wenn die Reaktion auch durch rein chemische Mittel herbeigeführt werden kann (z. B. Aktivierungsenergie der Zersetzung von H_2O_2 mit FeCl_3 25 kcal, mit Katalase 1 kcal). Zur Erklärung sind zwei Vorstellungen entwickelt worden: Deformation des Substrates durch Bindung an das Eiweiß, dadurch Lockerung der Bindungen, und Feldwirkung polarer Gruppen. Eine quantenmechanische Abschätzung des letzteren Effektes (Stearn) ergab für bestimmte Fälle Herabsetzungen der Aktivierungsenergie um 5–15 kcal.

Verschiedene Ergebnisse deuten darauf hin, daß im biologischen Geschehen spezifische Kräfte auf größere Entfernung wirken. Solche Ergebnisse sind u. a. die Chromosomenkonjugation und die

bereits erwähnten (s. Vortrag P. Jordan) Versuche von Rothén. Gut gesichert ist eine Anziehung auf Entfernungen bis zu 500 Å bei Lösungen des Tabakmosaikvirus. Die Röntgenuntersuchungen von Bernal zeigen, daß die stäbchenförmigen Moleküle je nach der Konzentration in einem ganz bestimmten Abstand parallel zueinander stehen. Langmuir hat eine Deutung dafür gegeben durch die Annahme, daß die negativ geladenen Virusmoleküle mit den positiven Ionen der Lösung ein Gitter bilden.

A. Münster-Wiesbaden-Kostheim sprach über die Behandlung der zwischenmolekularen Kräfte in der statistischen Theorie der Lösungen. Die statistische Theorie der idealen und athermischen Lösung beruht auf der Voraussetzung, daß bei gegebener Konfiguration die Vertauschung von Molekülen keine Änderung der potentiellen Energie bewirkt. Das Problem läßt sich daher auf eine bloße Abzählung der Konfigurationen reduzieren; die zwischenmolekularen Kräfte kommen nur insoweit in Betracht, als sie den Zusammenhalt der Phase bewirken. Die allgemeineren Fälle der regulären und irregulären Lösung erfordern dagegen eine Integration bzw. Summierung von $\exp(-E/kT)$ über alle Konfigurationen. Wenn das Gittermodell der Lösung benutzt und Abwesenheit weitreichender Kräfte vorausgesetzt wird, ist für nicht zu konzentrierte Lösungen folgende Behandlung des Problems möglich: Alle Konfigurationen, bei denen jedes gelöste Molekül nur Moleküle des Lösungsmittels als nächste Nachbarn hat, besitzen die gleiche Energie E . Alle Energieänderungen werden auf dieses Niveau bezogen, d. h. thermodynamisch, die unendlich verdünnte Lösung wird als Normalzustand für die Änderungen der partiellen molaren Wärmeinhalt gewählt. Die Aufgabe besteht dann in der Abzählung der Konfigurationen, bei denen jeweils bestimmte Zahlen und Typen gelöster Moleküle unmittelbar benachbarte Gitterplätze besetzen. Sie kann mit Hilfe gewisser Näherungsannahmen gelöst werden. Die Rechnung führt auf ein System von partiellen Differentialgleichungen, die als Potenzreihe mit beliebiger Näherung lösbar sind. Das Ergebnis wird zunächst an dem Beispiel der streng regulären binären Lösung erläutert und mit den Resultaten anderer Methoden verglichen, wobei sich Übereinstimmung in der I. Näherung ergibt. Die I. Näherung für die monodisperse Lösung hochpolymerer Fadenmoleküle ergibt, daß der Beitrag der Solvation zur Verdünnungsentropie stets positiv ist (unabhängig von dem Vorzeichen der Verdünnungswärme). Der osmotische Druck von Kautschuklösungen kann in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet werden. Für schwach bewegliche Fadenmoleküle ergibt sich ein Verlauf des osmotischen Druckes polymerhomologer Reihen, wie er kürzlich von Jullander an Nitrozellulose-Butylacetat beobachtet wurde. In der II. Näherung besteht die Möglichkeit, daß die Zweiergruppen energetisch höher, gewisse Konfigurationen der Dreiergruppen energetisch tiefer liegen als der Normalzustand. Die Rechnung liefert dann den eigentümlichen Verlauf der thermodynamischen Funktionen, wie er an Lösungen von Azetyl- und Methylzellulose beobachtet wurde. Es sind hier Assoziante von mindestens drei Fadenmolekülen in beträchtlicher Menge vorhanden. Für polydisperse Lösungen hochpolymerer Fadenmoleküle ergibt sich, daß die thermodynamischen

Eigenschaften im allgemeinen von der Verteilung der Polymerisationsgrade abhängen. Für Nitrozellulose-Azeton läßt sich allerdings zeigen, daß die I. Näherung nur von dem mittleren Polymerisationsgrad abhängt wie es G. V. Schulz experimentell gefunden hat.

G. Scheibe-München trug über ein neues Molekülmodell der globulären Proteine vor. Ein solches Modell muß zunächst die Svedberg-sche Regel erklären, nach der die Molekulargewichte annähernd ganzzahlige Vielfache der gleichen Einheit (ca. 17600) sind, ferner die Bergmann-Niemannsche Regel, daß die Zahl der Reste einer Aminosäure im Molekül sich in der Form $z = 2^n 3^m$ (wo n und m ganze Zahlen sind) darstellen läßt. Weiter ist von Bedeutung, daß verschiedene globuläre Proteine (z. B. Hämoglobin) durch Änderung des pH reversibel in ganzzahlige Teilstücke zerlegt werden können, und daß nach Versuchen von Butenandt-Friedrich-Freska, Hartwig und Scheibe die Ringe der Seitenketten mit ihren Ebenen parallel liegen. Diese Ergebnisse sowie die Röntgenanalysen von Crowfoot, Riley, Perutz u. a. deuten darauf hin, daß die Untereinheiten scheibenförmige Gestalt besitzen. Schließlich sind noch die besonders von der Warburgschen Schule studierten photochemischen Eigenschaften zu berücksichtigen, die auf eine Energieleitung eingestrahelter Lichtquanten durch das ganze Molekül hinweisen. Modelle für solche Vorgänge liegen in den von G. Scheibe u. M. untersuchten Farbstoffpolymerisaten vor. Von P. Jordan wurde kürzlich die neuartige Hypothese eingeführt, daß die globulären Proteine nicht aus einer zusammenhängenden Polypeptidkette, sondern aus Ringen von je drei Aminosäureresten („Tripeptolen“) aufgebaut sind. Damit läßt sich zwar die Bergmann-Niemannsche Regel verständlich machen, sowie die Erscheinungen bei aufeinanderfolgender Einwirkung verschiedener Enzyme und der Übergang in Faserproteine. Bei dem Versuch, die Röntgenanalysen zu deuten, ergeben sich jedoch Schwierigkeiten. Ferner kommt das spezifische Gewicht der Eiweißkörper um ein Mehrfaches zu hoch heraus und es ist kein Platz vorhanden, um die Seitenketten der Aminosäurereste unterzubringen. Unter Berücksichtigung der bekannten Atomabstände und Valenzwinkel und unter Verwendung der Jordanschen Grundidee der Tripeptole läßt sich eine neue Untereinheit und eine neuartige Verknüpfung der Aminosäurereste ableiten, aus der in folgerichtiger zwingender Weise ein gegen Verbiegung abgesteifte Platte aus 72 Aminosäuren entsteht, die viermal symmetrisch übereinander gelegt die Grundstruktur des Insulinmoleküls und anderer Eiweißarten mit 288 Aminosäuren ergibt. Die Prüfung dieses Modells an den Fourier- und Patterson-Harker-Diagrammen ergibt quantitative Übereinstimmung. Auch das spezifische Gewicht kommt richtig heraus. Ferner ergibt sich, daß aromatische Ringe parallel der Ebene der Eiweißscheiben gelagert sein müssen. Durch Einführung des Begriffes der „Matrizivalenz“ kann der feste Zusammenhalt der Eiweißbausteine sowie die leichte Trennbarkeit bei Änderung des pH verständlich gemacht werden. Selbstverständlich erklärt das Modell auch die Regeln von Svedberg und Bergmann-Niemann. Das Modell enthält H-Brücken in einer Anordnung, die den von Wirtz (s. o.) diskutierten Energie-

leitungsmechanismus ermöglicht. Schließlich läßt sich auch der Übergang in Faserproteine mit bestimmter Anordnung der Aminosäuren erklären.

Zum Thema „Mutationen“ berichtete G. Schramm-Tübingen über Untersuchungen an Mutanten des Tabakmosaikvirus. Aus Elektrophoreseversuchen ergibt sich, daß bei der Mutation Säuregruppen verschwinden. Analytische Untersuchungen zeigen, daß der Nukleinsäuregehalt und der Gehalt an sauren und basischen Aminosäuren nicht verändert ist. Es wird daher vermutet, daß die Mutation in diesem Falle nur in einer Umlagerung der Polypeptidkette besteht die dazu führt, daß bei den Mutanten die Phosphorsäure eine esterartige Bindung mit dem Protein eingehen kann, wodurch dissoziierbare Phosphorsäuregruppen verschwinden. Diese Ansicht wird durch Abbauprobversuche an den Mutanten gestützt.

Ergänzend dazu teilte H. Friedrich-Freksa-Tübingen mit, daß die Mutanten auch serologisch gegenüber den Stammformen unterscheidbar sind. Dagegen sind die Untereinheiten vom Molekulargewicht 360 000, in die man nach Schramm das Virusmolekül (Molekulargewicht

40 000 000) zerlegen kann, serologisch gleich. In allen Untereinheiten ist die allen Stämmen gemeinsame und die für die Gruppen spezifische Konfiguration vorhanden. Aus der Größe des quantitativen Unterschiedes zwischen Mutante und Wildform läßt sich ferner schließen, daß auch die hierfür maßgebende Konfigurationsänderung in vielen, wahrscheinlich in allen Untereinheiten stattgefunden hat. Da also die mutative Änderung nicht nur an einer, sondern an vielen Stellen stattgefunden hat, muß entweder bei der Mutation ein Umklappmechanismus wirksam sein, oder aber eine kleine Untereinheit des Virus ist in der Zelle selbständig vermehrungsfähig.

Vorträge von A. Lang und R. W. Kaplan behandelten Bakterienmutationen, von A. Butenandt und R. Kuhn den Zusammenhang zwischen Mutationen und biochemischen Reaktionen, während W. Marquardt über allgemeine Probleme der Strahlengenetik sprach.

Zwischen den Vorträgen fanden ausführliche Diskussionen statt, die wesentlich zur Klärung der Probleme beitrugen und wertvolle Gesichtspunkte für die weitere Forschungsarbeit ergaben.

Bericht über die Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in der britischen Zone e. V. vom 9.—11. September 1948 in Clausthal-Zellerfeld

Von F. H. Müller (Marburg)

(Eingegangen am 7. Oktober 1948)

Die dem inneren Gehalt wie dem äußeren Rahmen nach — sogar der sonst in Clausthal ungnädige Wettergott sorgte für schönsten Sonnenschein — wohlgelungene Tagung brachte aus zahlreichen Gebieten der Physik und teilweise auch aus Randgebieten Neues und Interessantes.

Den Höhepunkt im Vortragsprogramm stellte zweifellos das beinahe im Plauderton dargebotene und doch sehr inhaltsreiche, mehr als einstündige Referat von Max Born dar, das einen Überblick über sein gesamtes Wirken und Schaffen seit seinem Weggang 1933 aus Deutschland bot. Ohne daß man mit „unverständlich“ Mathematik belastet wurde, erhielt man Einblick in die thermodynamischen und elektromagnetischen Grundfragen, in die Gedanken über Supraleitung, in neue Ideen zur Gittertheorie des festen Körpers und in Fragen zur neuen Flüssigkeitsstatistik, die ihn und seine Schüler in Edinburgh beschäftigten. Dies alles wurde mit liebenswürdiger und freimütiger Kritik an Fachkollegen vorgebracht und zeigte, ein wie großer Köhner sein 1933 verlassen hat, dem man mit vollem Recht die Planck-Medaille verlieh.

Der andere Vortrag eines ausländischen Gastes (C. Devons, Cambridge) behandelte **Interferenzversuche mit Neutronen**. Es zeigten sich interessante Abweichungen zu den geläufigen Elektronenbeugungsbildern, insbesondere ergeben Isotope völlig verschiedene Interferenzen, sodaß diese Art einer in Deutschland allerdings leider vorläufig nicht zugänglichen Experimentiertechnik neue Möglichkeiten eröffnet, die zweifellos auch zu wichtigen und interessanten Anwendungen auf dem Gebiete der Kolloidik führen werden.

Von den über **Kernforschung** handelnden Vorträgen wurde bei der Ausbreitung gebündelter Elektronen, erzeugt im Rheotron in einem KCl-Kristall (W. Paul, Göttingen) über mögliche Zusammenhänge zur Mosaikstruktur der Kristalle diskutiert.

Einem an der Treffer-Theorie der biologischen Strahlenwirkung Kritikübenden Vortrag (H. Glubrecht, Hannover) dürfte nach Meinung des Referenten der Mangel anhaften, daß man diese nicht für so hohe Strahlungsdichten anwenden darf, bei denen im betrachteten Objekt pro der Materie wird erfassen können.

Neben zahlreichen Vorträgen über geophysikalischen Untersuchungen an **Funkenschallwellen mit Röntgenblitzen** zur Anwendung bringt, lassen erwarten, daß man neben Höchsttemperatur- und Höchstdruckforschungen auch kürzeste Relaxationsmechanismen bei adiabatischer Beanspruchung der Materie wird erfassen können.

Neben zahlreichen Vorträgen über geophysikalische Probleme, Koronastrahlung der Sonne, Lichtanregung in Kohlebogen, Vorgänge in Zählrohren usw. wurden einige hier ausführlicher zu referierende Vorträge gebracht, die deshalb näher erwähnt werden sollen, weil sie mit den in dieser Zeitschrift behandelten Fragen gewisse engere Beziehungen haben mögen.

W. Kast, Krefeld behandelte **Probleme der Röntgendiagramme** von Zellulosefasern. Nicht das Zellulosegitter als solches sondern Aussagen über die Fasertextur standen zur Diskussion. Neben der

Kenntnis des kristallinen Anteils (siehe Kast, diese Zeitschrift) muß die Orientierungsverteilung der Kristallite ermittelt werden. Die Orientierungsverteilung der Kristallite kann man besonders bequem ableiten, wenn man eine Interferenz beobachtet, die senkrecht auf der Kristallängsachse steht. Die Verwaschenheit der 020-Interferenz gibt den gewünschten Überblick. Neben der für die Textur wichtigen Größenverteilung der Kristallite die in bekannter Weise aus der Kleinwinkelstreuung gewonnen wird, ist noch eine vierte Größe faßbar: die Intensitätsverhältnisse der Interferenzen A 3 und A 4 variieren bei Fasern verschiedener Herkunft und sind auf Quellung und Entquellung sehr empfindlich. Offensichtlich handelt es sich um Gitterstörungen in den Kristalliten, die teilweise durch Aufquellen beseitigt werden können, und mit denen Schrumpfungerscheinungen verknüpft sind. Auch den Einbau von Wassermolekülen in das Gitter kann man an Hand von Intensitätsverhältnissen teilweise verfolgen und Aussagen über Bindungen im Kristallgitter und über die Regelmäßigkeit der Lagerung der „polaren“ Zelluloseketten gewinnen. Zusammenhänge zu mechanischen Eigenschaften, die sicher bestehen, wurden im Vortrag noch nicht aufgestellt.

H. Wilsdorf, Göttingen behandelte im Vortrag über **Röntgenoptik mit natürlichen Kristallen** die Weiterführung der von Trurnit-Hoppe mittels Oberflächenfilmen hergestellten Linsen für Röntgenstrahlen. Mittels elastisch verformter Glimmerblättchen sowie aus NaCl-Kristallen plastisch verformter Oberflächengitter **doppelt** gekrümmter Art wurden Linsen hergestellt. Die letzte Verformung muß notwendigerweise ohne Wärme und Feuchtigkeit erfolgen, weil sonst Gleitungen stattfinden. Die damit gewonnenen Röntgenlinsen besitzen gegenüber den Trurnit-Hoppeschen Filmen den Vorzug kleinerer Gitterkonstante und geringerer Gitterstörung. Man kann mit derartig doppelt gekrümmten Kristallen hochwirksame Monochromatoren herstellen und Abbildungen erzeugen. Die Sinusbedingung läßt sich nicht erfüllen, sodaß die Linsen noch schlecht sind. Für medizinische Zwecke (Tiefentherapie) sind sie ohne weiteres brauchbar. Recht gute Abbildungen im Verhältnis 1:1 konnten schon bei einer Belichtungsdauer von 20 Sekunden erzielt werden.

H. König, Göttingen behandelt **Veränderungen von Präparaten im Elektronenmikroskop**: Neben Wärmeeffekten tritt ionisierende Wirkung auf. Bestrahlung von Silberchlorid führt durch photoelektrische Abscheidung von Silberkörnern genau wie im optischen Bereich nach kurzer Zeit zum Auftreten von scharfen Interferenzringen des Silbers. Bei organischen Folien, z. B. bei den als Trägerfolien gebrauchten Kolloidummembranen, verschwinden die verwaschenen Nitrozellulose-ringe, und es erscheinen bei längerer Bestrahlung scharfe Interferenzen, die dem Graphitgitter entsprechen. Organische Substanzen gehen also durch das Elektronenbombardement in Kohlenstoff über. Man hat nun bekanntlich an Ruß bei längerer Belichtung beobachtet, daß Teilchenvergrößerungen stattfinden. Nimmt man Zinkoxydrauche von nadelförmiger Gestalt, so treten um die Nadeln verwaschene Hüllen auf. Man kann das Zinkoxyd chemisch herauslösen und zeigen, daß auch diese Hüllen aus Graphit bestehen. Die

Hüllen selbst lassen sich durch Verbrennung in Sauerstoff zu CO_2 zum Verschwinden bringen. Diese Hüllen entstehen offenbar, indem an der Oberfläche der Objekte organische Substanzen (Fettdämpfe) adsorbiert werden, die durch die Elektronenbestrahlung zu Graphit zerschlagen werden. Bei schlecht gereinigten Schliffen am Mikroskop erfolgt die Hüllenbildung wesentlich schneller. Vortr. hat die Hüllenbildung zu einer Art Abdruckverfahren ausgenutzt und konnte auf diese Weise bei dickeren, nicht durchstrahlbaren Kristallen (NaCl z. B.) Messungen durchführen, die bisher nicht möglich waren: Nach Herstellung der Hülle wurde das NaCl herausgelöst und durch Schrägbedampfung die Dicke der Kristalle gemessen.

I. Stransky, Berlin, behandelte die spontane Einstellung von **Gleichgewichtsformen bei Urotropinkristallen**. Im Falle des Gleichgewichts müssen alle auftretenden Flächen eines Kristalls denselben Dampfdruck oder die gleiche Löslichkeit besitzen. Bei größeren Kristallen, schon bei mikroskopischen, sind die Unterschiede so gering, daß keine Änderung der einmal vorhandenen Formen mehr stattfindet. Bei sehr kleinen Kristallen dagegen werden gewisse Flächen oder Kanten verschwinden oder neu auftreten. Es zeigt sich dabei, daß nicht der Abbau einer Kante die Einstellung des Gleichgewichts hemmt, sondern der Anbau (Keimbildung) beim Ansatz neuer Sattelflächen. Beseitigt man die Hemmungen dieser Keimbildung z. B. durch Verwendung von aufgewachsenen Kristallen oder durch Berührung von Kristallen, dann entwickeln sich rasch neue Flächen durch Abbau der Kanten. Am Rhombendodekaeder des Urotropins entsteht an den Stellen, an denen 4 Kanten zusammentreffen, die Würfelfläche, an den Ecken, an den 3 Kanten zusammentreffen, dagegen keine Oktaederfläche. Der Vorgang findet bei kleinen Dampfdrücken, d. h. niederen Temperaturen, schnell statt. Das bedeutet, der Transport geht leichter in der Adsorptionsschicht als durch den Transport der Molekeln über den Dampfraum vor sich. Bei hohen Temperaturen (75°) runden sich die Kanten ab. Berechnet man die Gleichgewichtsflächen aus den Wechselwirkungskräften der Moleküle, so sollten bei Berücksichtigung der Wechselwirkung nur der nächsten Nachbarn **eine** Fläche, bei Berücksichtigung der zweinnächsten Molekülgruppen außerdem die Würfelfläche, bei Berücksichtigung der dritten Nachbarn dagegen 4 Flächen d. h. auch die Oktaederfläche auftreten. Wenn das letztere nicht der Fall ist, so weist dies auf Oberflächendeformationen hin, die mit gewissen Ausrichtungen von Dipolgruppen im Molekül zu tun haben könnten.

W. Vogel, Köln berichtet über **Flüssigkeitseigenschaften von Eisenkarbonypulver**, das in einem äußeren Feld magnetisiert wurde. Die Viskosität dieses flüssigkeitsähnlichen Pulvers erweist sich als fast temperaturabhängig und kann zu Dämpfungszwecken ausgenutzt werden.

W. Döring, Göttingen teilte Überlegungen bezüglich der **ferromagnetischen Magnetisierung** bei hohen Frequenzen mit, bei denen interessante Effekte an den Oberflächen der magnetischen Elementarbereiche eine Rolle spielen.

Bücherbesprechungen

Eigenschaften von Polyvinylchlorid-Kunststoff. Von W. Buchmann. 95 Seiten mit 34 Abbildungen und 8 Tabellen. (München-Berlin 1944, Hauser Verlag.)

Verf. hat in der kleinen Broschüre die vorliegenden Erfahrungen über Polyvinylchlorid-Kunststoff, insbesondere auch seine eigenen umfangreichen Forschungen auf diesem Gebiete, zu einem möglichst geschlossenen und einheitlichen Bild zu vereinigen versucht. Das Polyvinylchlorid dient dabei gleichsam als Modellstoff für warmbildsame Stoffe, weil es infolge seiner technischen Wichtigkeit wohl am besten untersucht wurde. Als Bearbeiter aller möglichen Fragen über diese Substanz am früheren IG-Werk Wolfen-Bitterfeld dürfte der Verf. für die Abfassung gerade einer solchen Schrift besonders berufen sein.

Wie im Vorwort betont, wurden nicht jeweils sämtliche Deutungsmöglichkeiten beschrieben, sondern von vornherein diejenigen ausgewählt, die in bester Übereinstimmung mit einem geschlossenen Bild des Verhaltens zu stehen schienen. Die ausgezeichneten Kenntnisse des gesamten Verhaltens und die Aufgeschlossenheit des Verf. modernen Vorstellungen gegenüber führt dabei zu einem Bild, das besonders auch dem komplizierten mechanisch-thermischen Verhalten des Polyvinylchlorids im besondern, der warmbildsamen Stoffe im allgemeinen, gerecht werden dürfte.

Neben den Grundlagen des Aufbaues und des Entstehens, den physikalischen Eigenschaften, den Festigkeitseigenschaften bei Zimmertemperatur und deren Variation mit der Temperatur, der Beständigkeit usw. kommen auch mehr technisch interessierende Eigenschaften wie die Gestaltfestigkeit zur Behandlung.

Ref. glaubt, daß das vom Verf. selbst gesetzte Ziel, den auf dem Gebiet der Kunststoffe Tätigen Unterlagen und Anregungen zu weiterer Gemeinschaftsarbeit zwischen Physikalischer Chemie und Ingenieurtechnik auf dem komplizierten, aber dankbaren Gebiet des Verhaltens warmbildsamer Stoffe zu geben, durch das kleine Werk erfüllt wird, dessen Herausgabe der bekannte Verlag Hanser anregte und übernahm. F. H. Müller (Marburg)

Eiweiß-Moleküle. Ein Kapitel moderner Naturwissenschaft. Von Pascual Jordan, Hamburg 71 Seiten mit 4 Abbildungen. (Stuttgart 1947, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis kartoniert DM 3,—.

Eiweiße gehören zu den hydratisierten Emulsoiden, und der kolloide Zustand von Lösungen der Zell- und Gewebeiweiße ist schon im lebenden Organismus vorhanden und entsteht nicht erst bei der chemischen Analyse. So verdient denn auch das hier behandelte Grenzgebiet die eingehende Beachtung der Kolloidik. Versucht wird, die als Folge der Anwendung sehr verschiedener Spezialmethoden entstandene Zersplitterung zu überwinden, indem eine Strukturtheorie der globulären Eiweiße entwickelt wird. Als Baustein ihrer Molekeln wird ein geschlossener Tripeptidring mit dreizähliger Symmetriachse angenommen, welcher verdoppelt wird und eine dreimalige tautomere Umlagerung erfährt (Terminus „Ringproteine“ statt Sphäroproteine); die quantenmechanischen Resonanzbeziehungen, denen bei den Symmetrien eine beherrschende Rolle in der Eiweißstruktur zugeschrieben wird, bedürfen

dabei auch nach Meinung des Verf. noch gründlicher mathematischer Behandlung. Nachdem die mit den Polypeptidketten, den nach eigenen und fremden Ergebnissen zusammengestellten Periodizitäten sich beschäftigenden Kapitel und die Kolloidik nachdrücklich angehenden der Ultrazentrifugierung und der Svedberg-Struktur zu jener Hypothese geführt haben, wird in der zweiten Hälfte der Schrift gezeigt, wie diese zahlreiche Befunde und Tatsachen verständlich macht. Dahin gehören Ergebnisse der enzymatischen Hydrolyse, die Zahlenverhältnisse in den Molekulargewichten The Svedbergs, den stöchiometrischen Zahlen nach M. Bergmann und C. Niemann und den röntgenographischen Keratin-Periodizitäten W. T. Astburys („Kettenbildung“), ferner die Phänomene reversibler und irreversibler Denaturierung nebst Begleit- und Folgeerscheinungen (insbes. Ausflockung) und die serologische Antikörperbildung. Auch das Auftreten von Komplexen geschlossener Tetrapeptide bei anhydrolytischer Spaltung (A. Fodor und Mitarbeiter) und die enge Verwandtschaft der Ring- mit den Kettenproteinen (W. T. Astbury) werden durch die Hypothese verständlich, die schließlich auch eine einleuchtende Deutung der Nervenreizleitung erlaubt und die frühere Ansicht des Verf. zur phylogenetischen Entstehung optischer Aktivität bei organischen Substanzen bestätigt. Durch eine Zusammenstellung zusammenfassender Darstellungen des Gebietes und vor allem der benutzten Spezialliteratur wird das Eindringen in das schwierige, aber in vieler Hinsicht bedeutsame Stoffgebiet erleichtert, so daß die Schrift bei gründlicher Beschäftigung mit ihr sicher viele Anregungen zur Weiterarbeit vermitteln wird.

Pfeiffer (Bremen)

Fettöle, Wachse, Harze und ihre Verarbeitungsprodukte (Notdruck aus Bücher der Technik). Von Erich H. Kadmer-Pattensen. 167 Seiten mit 9 Abbildungen und 27 Tabellen. (Wolfenbüttel 1948, Wolfenbütteler Verlagsanstalt G. m. b. H.) Preis brosch. DM 9,—.

Als sogenannten Notdruck (Doppelband) bringt der Verf. eine Darstellung des Gebietes der Fettöle, Wachse und Harze, die einen vollständigen und gedrängten Überblick des wirtschaftlich und technisch wichtigen Gebietes darstellen soll. Nach Besprechung der Pflanzen- und Tierfette, der festen und flüssigen, der trocknenden, der synthetischen und natürlichen Fette und Öle und der Harze werden die wichtigsten Verarbeitungsprodukte und -Methoden behandelt. Auch Nebenzweige des Gebietes werden — wenigstens soweit als es notwendig ist, die Zusammenhänge mit Nachbargebieten zu verdeutlichen — in die Betrachtungen einbezogen, z. B. die Beziehungen zu Kunststoffen, zu den Lacken. Der Fettsynthese und den Seifen ist reichlich Raum gegeben. Die physikalische und chemische Kennzeichnung und die diesbezüglichen Untersuchungsmethoden werden gebracht.

Die Broschüre stellt eine wertvolle und übersichtliche Einführung in das Gebiet sowohl von der technischen als von der wissenschaftlichen Seite dar und gestattet eine rasche Orientierung. Es ergeben sich in fast allen Punkten enge Zusammenhänge zur Kolloidik.

F. H. Müller (Marburg)

Anweisungen zum Physikalischen Anfänger-Praktikum. Von Prof. Dr. M. Czerny-Frankfurt a. M. unter Mitarbeit von Dr. H. Müser-Frankfurt a. M., VIII/114 Seiten mit 63 Abbildungen. (Frankfurt a. M. 1948, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff.) Preis broschiert DM 8,—.

Es ist einer der wichtigsten Zwecke der praktischen Übungen, den jungen Studenten ein Gefühl für die Genauigkeit der von ihnen ermittelten Werte zu vermitteln. Und deshalb hält der Ref. die relativ ausführliche Einführung in die Fehlertheorie und die Betonung gerade dieser Fragen für sehr begrüßenswert.

In den folgenden Kapiteln sind dann die Versuchsanleitungen der Aufgaben aus der Mechanik, der Akustik, der Wärmelehre, aus der Optik und der Elektrizitätslehre und aus dem Gebiete des Magnetismus zusammengestellt, wie man sie im Praktikum auf den einzelnen Versuchen beigelegten Tafeln zu bringen pflegt. Mit 52 hin und wieder noch unterteilten Aufgaben findet man einen guten Querschnitt durch alle wesentlichen

Gebiete der experimentellen Technik, der allerdings hier und da einer Ergänzung dringend bedarf (z. B. Wellenoptik). Das ganze ist erläutert durch eine ausreichende Zahl von Abbildungen. Der Wert wird auf das Experimentelle gelegt, so daß die Formeln als gegeben betrachtet werden, d. h. die Kenntnis ihres Zustandekommens vorausgesetzt wird.

Es bleibt naturgemäß, wie zwangsläufig bei jedem derartigen Buch ein offenes Problem, inwieweit die exakte Anpassung gerade nur an das eine behandelte Praktikum gegeben ist. Doch dürfte sich die Auswahl der Versuche mit der an anderen Hochschulen im allgemeinen üblichen bis auf kleinere Abweichungen gut überschneiden.

Das vorliegende Buch soll Abhilfe für das Bedürfnis nach praktischen Anweisungen schaffen, das bei dem allgemeinen Mangel an Lehrbüchern heute besonders intensiv sein dürfte. In diesem Sinne wünscht der Ref. dem kleinen Werk den besten Erfolg.

F. H. Müller (Hamburg)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Stranski, I. N.-Berlin, **Über die Adsorption an festen Körpern.** (Z. anorg. allg. Chem. 252, 241, 1944.)

Die Stufenform von Adsorptionsisothermen an festen Körpern wird auf die Bildung kondensierter fester Filme zurückgeführt. Die Abnahme des Sättigungswertes des Adsorbats mit steigender Temperatur ergibt sich als eine Folge der Existenz solcher Filme. Liesegang † (Bad Homburg)

Benedicks, C., und P. Sederholm-Stockholm, **Adsorption als Ursache der schwimmenden Tropfen.** (Nature [London] 153, 80, 1944.)

Die Erscheinung der Erhaltung von leichtbeweglichen Tropfen auf der Oberfläche der gleichen Flüssigkeit hört auf, wenn man durch Evakuierung das Gas entfernt, welches auf dem Tropfen und dem Flüssigkeitsspiegel adsorbiert ist. — Auf Saponinlösung bilden sich besonders langlebige Tropfen.

Liesegang † (Bad Homburg)

Guastalla, Jean. **Structure superficielle de l'eau et phénomènes de surface.** (J. Chim. physique 44, 306—312, 1947.)

Der Autor gibt eine gekürzte Darstellung seiner Hypothesen auf Grund experimenteller Arbeiten über unlösliche monomolekulare Dipolfilme („Monostraten“) auf Wasser und ihrer Anwendung auf Versuchsergebnisse. Es wird eine Zustandisotherme für die Spreitung (Filmdruck) (p) solcher Filme in Abhängigkeit vom scheinbaren Molekülquerschnitt (l^2) abgeleitet (ausführlicher als Thèse, Montpellier 1945 im Druck), welche sich von der primitiven Zustandsgleichung in Analogie zur Boyle-Mariotte-Gay Lussacschen Gasgleichung (thermodynamisches Glied $= p_c = kT/l^2$ in $p = p_c + p_{es} + p_{ec}$, k Boltzmann konstante) durch ein „elektrostatisches“ (p_{es}) und ein „elektrokapillares“ (p_{ec}) Zusatzglied in p unterscheidet, welche ($p_{es} \sim 1/l^3$, $p_{ec} \sim 1/l^2$) mit zunehmender Filmkonzentration ($\sim 1/l^2$) in verschiedenem Grade an Einfluß zunehmen und deren erstes die reinen Abstoßungskräfte der Film-

dipole, deren zweites die Wechselwirkung mit den Wasserdipolmolekülen berücksichtigt. Dieses Glied kann bemerkenswerterweise auch negativ sein je nach Richtungssinn der Filmdipolschicht, also den Spreitdruck vermindern und im gleichen Sinn wie die Wasseroberflächen- und jede Grenzflächen-tension wirken. Der theoretisch denkbare Fall, daß p_{ec} negativ ist und in einem mittleren Filmdichtgebiet dem Betrage nach größer als p_c und p_{es} (s-förmige Schleife zwischen positiven p -Gebieten bei hohen und niedrigen Konzentrationen), wird in experimentellen, zum Vergleich herangezogenen Kurven zwar nicht gefunden, doch werden lange zur $1/l^2$ -Achse parallele Absätze des Übergangs zwischen flüssigem und gasförmigem Filmzustand bei Oleinsäure ($p \approx 30$ dyn/cm, $l^2 < 34 \text{ Å}^2$) und Myristinsäure ($p \approx 14$ dyn/cm, $l^2 < 34 \text{ Å}^2$) (auf $1/100$ normaler HCl) durch entsprechenden Richtungssinn ihrer Filmdipole gedeutet.

Als Grundannahmen der Gleichung Guastalla's kann man zusammenfassen: Konstante mittlere Fläche l^2 eines Wasseroberflächenmoleküls, Gleichgewichtswert (μ_{seq}) von dessen Dipolmoment-Vertikalkomponente, der vom Gegeneinanderwirken der Desorientierung durch die Nachbarn der obersten Schicht und die Vertikalorientierungen durch die der nächst unteren Schicht (Tiefenfeld-Vertikalkomponente H_p) bestimmt wird, Störung dieses Gleichgewichtswertes durch das Dipolfeld (H_f) einer Filmbedeckung im Sinn einer Erhöhung oder Erniedrigung der Feldenergie je nach Richtungssinn des Feldes. Änderung des Filmdipolfeldes bei Konstanz der Dipolmoment-Vertikalkomponente (m) der Filmmoleküle mit deren mittlerer „Wohnkreisfläche“ (l^2). Diskontinuierliches Gleiten der Filmmoleküle über die oberste Wassermolekülschicht derart, daß ein Filmmolekül zu den „nächst benachbarten“ Wassermolekülen jeweils gleiche Abstände einnimmt, und ein ganzzahliges Vielfaches der Fläche l^2 besetzt. Bei der Berechnung der Variation der mittleren Vertikaldipolkomponente μ_{seq} und Feldenergie eines Wasserdipols mit l^2 kann dann dieselbe Variation des Feldes mit l^2 , der ein Filmdipol ausgesetzt ist, zugrundegelegt werden.

Der Vergleich der theoretischen Kurven für bestimmte Werte von m und $H\mu\lambda$ mit experimentellen erfordert zwei übereinstimmende Punkte zur Identifizierung der Kurven und Ermittlung der Parameter m und $H\mu\lambda$ aus experimentellen Daten. Für Myristinsäure ergab sich eine Vertikalkomponente 1,76, für Oleinsäure von 2,18 Debye. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Kurven sowohl bei kondensierten wie gasförmigen Filmen zwischen Größenordnungen von 40 bis 2000 Å² für l^2 , woraus auf Konstanz der Vertikalkomponente m der Filmdipolmomente in diesem großen Konzentrationsbereich zu schließen ist. Die annähernde Berechnung der Vertikalkomponente des Dipolmomentes der zweitobersten Wassermolekülschicht aus $H\mu\lambda$ und λ ergab 1,4 Debye bei 19° C, wobei eine Abnahme von $H\mu$ mit der Temperatur auf mit dieser zunehmende Unordnung der Wasserstruktur hinweist.

Guastalla berechnete noch unter Hinweis auf eine (in J. Chim. physique angekündigte) Arbeit von Guastalla und Michel über Anwendung der Kontinuumslektrischen betreffenden Formel auch auf diskrete Dipolverteilungen den Potentialsprung infolge der Filmbedeckung aus der Summe von Dipolmomentflächendichte (m/l^2) im Film und der Änderung ($\Delta\mu_{\text{seq}}/\lambda^2 = Hf/K\lambda^2 \sim Hf/\lambda$) dieser Größe in der obersten Wasserschicht unter Einfluß der Filmbedeckung. Diese Aufgliederung des Potentialsprungs, die Guastalla auf Grund seiner strukturellen Grundannahmen für nicht stark konzentrierte Filme zulässig erachtet, bringt unabhängig vom Richtungssinn der Filmdipole mit abnehmender Konzentration ($\sim 1/l^2$) Durchgang des Potentialsprungs durch Null und durch ein Maximum des Betrages bei umgekehrtem Vorzeichen vor der endgültigen Abnahme zu Null, da mit dem Ansatz $\mu_{\text{seq}} \sim (H\mu + Hf)/K$ und $\Delta\mu_{\text{seq}} \sim Hf/K \sim -m/Kl^2$ das negative zweite Glied $\sim -m/l^3$ wird und mit Abnahme von $1/l$ in seinem Einfluß zurücktritt gegenüber dem Filmpotentialsprung m/l^2 . Die experimentellen Untersuchungen (Guastalla C. R. Ac. Sc. 224, 1948, 1947 und Guastalla und Michel l. c.) an gasförmigen Filmen, u. a. von Myristinsäure bestätigten bisher die Vorzeichenumkehr und deuteten von kleinen Konzentrationen her qualitativ das Auftreten des Potentialsprungsmaximums an. Die Auswertung lieferte $m \approx 1,8$ Debye in Übereinstimmung mit der Messung aus den Kompressionskurven. Der Autor betont, daß die Theorie noch Korrekturen bedürfte, namentlich wegen unwahrscheinlich erscheinender Folgerungen aus dem erschlossenen Richtungssinn von m mit negativem Pol nach außen.

v. Eichborn (Königstein)

Galos, G., Veränderungen in einem osmotischen System während Gefrierens. (Biodynamica 3, 209, 1941.)

Eine durch Zellophan von einer Zuckerlösung getrennte andere Zuckerlösung wird zum Gefrieren gebracht und spez. Gew. und Temperatur der ersteren kymographisch gemessen, sowie der osmotische Wassertransport bestimmt. Ohne die vielen Einzelbefunde zu erwähnen, sei bemerkt, daß der Anwendung auf lebende Systeme gewisse schon erkannte Schwierigkeiten gegenüberstehen. Pfeiffer (Bremen)

Barnes, C. T. und R. Beutner, Elektrische Potentiale durch biologische Farbstoffe an

Ölphasengrenzen. (J. cell. a. comp. Physiol. 20, 307, 1942.)

Durch saure Farbstoffe der Eosinreihe wird ein positives, durch basisches Methylenblau, Nilblausulfat u. a. ein negatives Potential an Öl-Wasser-Grenzflächen hervorgerufen; die Ölphase ist von spezifischem Einfluß auf die Höhe der Potentiale. Erörtert wird der Wert solcher Farbstoffversuche für die Theorie der Phasengrenzpotentiale. Pfeiffer (Bremen)

Erlenmayer, H., A. A. Bossardt und W. Theilhaber, Vergleichende Floationsversuche mit Fettsäuren und α -Oxyfettsäuren als Sammler. (Helv. chim. Acta 27, 1429, 1944.)

Ziel war die technisch wichtige Verminderung des SiO₂-Gehaltes von Bauxit. Modellversuche mit der Floation eines künstlichen Gemisches Aluminiumhydroxyd und Quarz bei α -Oxylaurinsäure als Sammler wies zwar auf diese Möglichkeit hin. Aber die Versuche mit Bauxit versagten, weil auch bei feiner Mahlung die Verwachsung mit der SiO₂ noch zu stark bleibt.

Liesegang † (Bad Homburg)

II. Film- und Fadenforschung

Hermans, P. H., D. Vermaas und J. J. Hermans, Über die Raumverhältnisse im System Zellulose-Wasser und über die Packungsdichte der Zellulosefasern. (J. makromol. Chem. (III) 1, 247, 1944.)

Weitere Beiträge dazu, daß die scheinbare Verdichtung des anfänglich von der Faser aufgenommenen Wassers durch Einlagerung in intermolekulare Hohlräume, also in die amorphen Bereiche, bedingt ist. Im Gegensatz zur nativen Faser kommt bei der Hydratzellulose noch eine kleinere Wassermenge hinzu, welche durch intrazelluläre Bindung, also in den kristallinen Bereichen festgehalten wird. Adsorptionsdrucke bis zu 37000 Atm., wie sie A. B. Lamb (1920) bei Kohle angenommen hatte, kommen also nicht in Betracht. Es findet bei der Aufnahme von Wasser durch Zellulose keine Verdichtung statt.

Aus den, dem Material der Dichtemessungen entnehmbaren Volumanteilen der Zellulose, des Wassers und des leeren Raums läßt sich nach der Regel von Gladstone der Verlauf des Lichtbrechungsvermögens in Funktion des Wassergehaltes in quantitativer Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen berechnen. Das Brechungsvermögen der eigentlichen Zellulosesubstanz stimmt überein mit dem aus der Atomrefraktion für C₆H₁₀O₅ überein.

Die Packungsdichte, der Gehalt an kristallinen Anteilen, ist bei der regenerierten Zellulose geringer als bei der nativen. Deshalb werden die leeren Räume bei der regenerierten erst bei höherem Wassergehalt ausgefüllt.

Liesegang † (Bad Homburg)

Hock, Ch. W. u. W. Seifriz, Mikrodissektion von Papierbreifasern. (Paper Trade J. 1940, Febr. 1.)

Sieben in Wasser gekochte und mit Phosphorsäure behandelte Papierbreifasern haben bei Anwendung der Mikrodissektionsnadel ergeben, daß eine Faser aus vielen parallel der Achse laufenden Fibrillen besteht, die in einen gewundenen Mantel gehüllt und gegen eine gewundene Innengrenze abgesondert sind. Ballonbildung soll als Folge ungleichmäßiger Schwächung der interfibrillären Kräfte eintreten.

Pfeiffer (Bremen)

III. Kolloidforschung

Powell, R. W., **Wirkung von Öl-Oberflächenfilmen auf die Verdunstung von Wasser.** (Trans. Faraday Soc. 39 311, 1943.)

Sie wird durch eine einmolekulare Schicht von flüssigem Paraffin oder Mineralöl nur wenig verzögert. Bei dickeren Schichten steigt der Wasserdurchtritt mit der Temperatur, weil die Viskosität des Öls vermindert wird.

Liesegang † (Bad Homburg)

Landahl, H. D., **Eine kinetische Theorie der Diffusionskräfte sich verändernder Systeme.** (Bull. Math. Biophys. 4, 15, 1942.)

Durch Betrachtung der Flüssigkeiten als Grenzfall sehr dichter Gase wird eine Molekulartheorie der Diffusionskräfte in Flüssigkeiten abgeleitet, und zwar ein Ausdruck im Falle eines kleinen Teilchens in heterogener Mischung solcher Gase auf kinetischer Grundlage und ein anderer im Falle eines größeren Teilchens durch Einführen gewisser hydrodynamischer Betrachtungen; die Ergebnisse werden mit einem früher von Rashevsky erhaltenen Ausdruck verglichen. Weitere Abschätzungen zeigen, daß die Diffusionskräfte in erheblichem Grade von den physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels abhängen.

Pfeiffer (Bremen)

Holzappel, L.-Berlin u. F. F. Nord, **Einfluß adsorbierter Gase auf die Wasserstoffionenkonzentration gefrorener und getauter Lösungen synthetischer Hochpolymeren.** (Biodynamica 3, 1, 1940.)

Mit O_2 behandelte Lösungen von Polyacrylsäure zeigen nach Gefrieren erhöhte CH, mit H_2 oder N_2 behandelte ebenso je nach Konzentration erhöhte oder herabgesetzte CH; Erklärung der Befunde mit Veränderung des Dispersitätsgrades durch das Gefrieren. Die entgegengesetzte CH-Veränderung mit N_2 behandelter Lösungen von Polymetacrylsäureamid und von Polyvinylalkohol läßt die unterschiedliche Wirkung der CO_2H - und der $CONH_2$ -Gruppen erkennen. Mit CO_2 behandelte gefrorene und getaute und dann mit N_2 behandelte Lösungen von Polymetacrylsäureamid ergeben keinen spezifischen Effekt adsorbierter CO_2 auf die CH-Verschiebung. (Stütze für den Schluß — s. Biochem Z. 291, 191, 1937 —, daß in CO_2 -Atmosphäre gefrorene Nahrungsmittel nach Entgasen in N_2 überführt werden sollten.)

Pfeiffer (Bremen)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Schwarz, H.-Berlin-Gatow, **Gasaufzehrung und Gasaustausch bei der Messung niedrigster Drucke im Ionisationsmanometer. Eine kritische Untersuchung in H_2 , N_2 und Ar.** (Z. Physik 122, 437, 1944.)

Verf. zeigt, daß die Ionisationsmanometer nicht als exakte Vakuummeßinstrumente angesehen werden können. Während der Messung wird die Zusammensetzung der Restgase geändert oder das Vakuum durch die elektrische Gasaufzehrung verbessert. Auch werden beide Vorgänge gleichzeitig beobachtet. Die Fehler in der Druckmessung sind um so größer, je empfindlicher das Manometer infolge einer besonderen Röhrenkonstruktion, je kleiner das Apparaturvolumen und je besser die Röhre vakuumtechnisch vorbehandelt worden ist.

Die Leistungsfähigkeit des Ionisationsmanometers wird erst dann völlig erschöpft, wenn der zu messende Druck aus der Druck-Zeit-Kurve abgeleitet wird und wenn bis zu möglichst tiefen Drucken vergleichende Messungen mit einem zweiten Vakuumeter durchgeführt werden. Ref.

Haase (Frankfurt)

Schmidt-La Baume, R. und F. Jäger-Frankfurt a. M., **Fluoreszenz-Auflicht und Kapillarmikroskopie als dermatologische Arbeitsmethode.** (Arch. Dermatol. 179, 531, 1939.)

Das von R. und F. Jäger ausgearbeitete Verfahren der Ultraviolett-mikroskopie der lebenden Haut nach Anfärbung mit dem fluoreszierenden Primulin wird hier erweitert durch Ausschaltung des Filters, welches das Erregerlicht abhält. Dadurch erhält man auch ein Bild der Blutkapillaren.

Liesegang † (Bad Homburg)

Klemm, A.-Berlin-Dahlem, **Isotopenanreicherung durch Diffusion von Kupfer in Silbersulfid.** (Z. physik. Chem. Abt. A 193, 29, 1943.)

^{63}Cu wandert bei $450^\circ C$ in 12 Stunden dem ^{65}Cu in Ag_2S so voraus, daß an der Grenze eine Anreicherung von 6 Proz. eintritt.

Liesegang † (Bad Homburg)

VI. Biochemie und Medizin

Fleet, D. S. van, **Die Redoxpotentiale von Fettemulsionen unter Lichtwirkung.** (Biodynamica 5, 297, 1945.)

Belichten verschiebt die Potentiale in reduzierender, Verdunkeln in oxydierender Richtung; der Emulsion zugesetztes Natriumselenit und Methylenblau wirken als H-Akzeptoren mit dem Fett und verstärken den Effekt. Fetthaltige Epidermis- und Endodermiszellen von Pflanzen werden mit den Akzeptoren bei Belichtung deutlich negativiert (vgl. auch Verf. in Biodynamica 6, 125, 1947). Unterschieden werden zwei mit Lipoiden assoziierte Peroxydasen, von denen eine gegen HCN stabil und gegen Hitze empfindlich ist, die andere sich umgekehrt verhält.

Pfeiffer (Bremen)

Rashevsky, N., **Eine Annäherung an die mathematische Biophysik der biologischen Selbstregulation und Zellpolarität.** (Bull. Math. Biophys. 2, 15, 1940.)

Wenn die Permeabilität eines Metaboliten eine Funktion seiner Konzentration ist, kann das Diffusionsfeld selbst bei sphärischer Symmetrie der Zelle zu bestimmten asymmetrischen Mustern führen, für welche das Vermögen der Selbstregulation abgeleitet wird. In einem andern Falle ergibt sich dasselbe aus der Wirkung von Diffusionskräften auf Kolloidteilchen, welche katalytisch die metabolen Reaktionen hervorrufen.

Pfeiffer (Bremen)

Rashevsky, N., **Weitere Beiträge zur Theorie der Zellpolarität und Selbstregulation.** (Bull. Math. Biophys. 2, 65, 1940.)

Die Fortsetzung der mathematischen Untersuchungen (ebendort 2, 15) setzt voraus, daß der verwandelte Stoff weder in die Zelle eintritt, noch sie verläßt; dadurch bekommt das System eine größere Unabhängigkeit von äußeren Bedingungen und erlaubt auch die Anwendbarkeit auf Zellbewegungen.

Pfeiffer (Bremen)

Rashevsky, N., **Einige Betrachtungen über mathematische Molekular-Biophysik.** (Bull. Math. Biophys. 2, 177, 1940.)

Eine aus wenigstens zwei Schritten bestehende Kettenreaktion wird als Vorbedingung erkannt, daß ein einziges Molekül Zellreaktionen der Größenordnung $10^{-6} \text{ gcm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ fortführen und Konzentrationen von 10^{-5} gcm^{-3} einschließen kann. Pfeiffer (Bremen)

Rashevsky, N., **Einige Bemerkungen über die Chromosomenbewegung während der Zellteilung.** (Bull. Math. Biophys. 3, 1, 1941.)

H. N. Barbers Daten der Bewegungsgeschwindigkeit der Chromosomen entlang der Spindel (Chromosoma 1, 33, 1939) bestätigen den abgeleiteten Ausdruck oder vielmehr dessen Vereinfachung und damit die Annahme nur elastischer Zugkräfte der sich kontrahierenden elastischen Fasern. Pfeiffer (Bremen)

Wanick, H.-Prag **Die Verhütung der Staublungenerkrankungen, insbesondere der Silikose.** (Klin. Wschr. 23, 288 1944.)

Das Staubbindungsvermögen durch die Nase hat nicht die Bedeutung, welche G. Lehmann annahm. Beim Naßschleifen werden nur die gröberen Teilchen zurückgehalten, nicht die feineren. Kunstscheifsteine werden empfohlen. Die kolloidchemische Deutung der Lungenschädigungen nach Einatmen von Aluminium durch R. Jäger wird bestätigt. Liesegang † (Bad Homburg)

Serra, J. A., und A. Queiroz-Lopez, **Direkter Nachweis basischer Proteine in den Chromosomen und im Nukolus.** (Naturwiss. 32, 47, 1944.)

Mit der α -Naphthol-Reaktion auf Arginin wird nachgewiesen, daß in den Scheiben und Zwischenscheiben der Chromosomen argininreiche basische und argininarme nichtbasische Proteine periodisch aufeinanderfolgen, wie das auch Caspersson mit der Ultraviolett-Analyse gezeigt hat. Aus der Dehnungsfähigkeit der meta- und der prophasischen Chromosomen muß man schließen, daß die polypeptidischen Ketten der sie bildenden Proteine in hohem Maße gefaltet sind. Der von Caspersson angenommene Abbau der Zwischenchromomeren in der Prophase und eine neue Synthese in der Telophase ist unnötig. Liesegang † (Bad Homburg)

Fahr, E.-Würzburg, **Zur Frage des postmortalen Eiweißnachweises im Bowmanschen Kapselraum der Niere.** (Klin. Wschr. 23, 168, 1944.)

„Die Frage, ob Eiweiß im Bowmanschen Kapselraum ausgeschieden werde oder nicht, ist für die Erforschung mancher Erkrankungen der Niere von größter Wichtigkeit.“ [Auch für die Deutung der normalen Funktion. Der hier nicht erwähnte de Haan hatte angenommen, daß diese Ausscheidung und dann Rückresorption in den Kanälchen eintritt.] Um das Eiweiß bei der Untersuchung an der richtigen Stelle zu erhalten, kochte Randerath bei einer Nephrose-Untersuchung die Niere in formolhaltigem Wasser. Wenn er geronnenes Eiweiß im Kapselraum nachweisen konnte, bezeichnet das Fahr als ein Kunstprodukt. Der Kapselraum erweist sich nach dem Kochen wesentlich erweitert. Bei der Schrumpfung des Gewebes, welche die Hitzeoagulation bringt, wird eiweißhaltige Flüssigkeit [durch Synärese] ausgepreßt worden sein. [Fahr weist dabei auch auf die Bedeutung der Dauer der Kochzeit hin. Wes-

sentlicher wird es aber — wie beim Suppenfleisch — sein, ob die Hitzeerinnung rasch oder langsamer erfolgte.]

Um diesen Fehler zu umgehen, schnitt Fahr Nieren normaler Kaninchen auf dem Gefriermikrotom mit unterkühltem Messer. Nach dem Trocknen erfolgte trockne Erhitzung. [Ein Verfahren, welches ebenfalls nicht ganz einwandfrei ist.] Das Haften des Schnitts an der Unterlage verhindert die Schrumpfung. Er sieht hierin einen Beweis für das Nichtdurchtreten von Eiweiß in den Kapselraum. [Zu einem entsprechenden Versuch mit Hämoglobin dürfte die Angabe von H. Köster, Ber. pathol. Anat. 100, 106, 1938, von Bedeutung sein.] Liesegang † (Bad Homburg)

VII. Technik

d) Photographie

Schneider, W.-Wolfen, **Die Farbenphotographie.** (Europäische Studienmappen 1, 1, 1944.)

Der kolloidchemische Teil der vorliegenden Nummer dieser neuartigen Schriftenfolge, in welcher die meisten Verfahren der farbigen Photographie durch viele Farbtafeln leicht verständlich gemacht sind, betrifft in der Hauptsache die nichtdiffusiblen Farbstoffbildner. Sie sind das Ergebnis der langjährigen organischchemischen Untersuchungen von W. Schneider und W. Wilmanns, den Erfindern des Agfacolor-Verfahrens.

Seit einem halben Jahrhundert ist bekannt, daß der bräunliche Ton der mit Pyrogallol entwickelten AgBr-Schichten nicht etwa durch einen besonderen Verteilungsgrad des entstehenden metallischen Silbers bedingt ist, sondern durch ein Oxydationsprodukt des Pyrogallols. Entfernt man nachher das Silber, so bleibt besonders nach Entwicklung mit sulfittfreiem Brenzkatachin ein kräftiges braunes Farbstoffbild zurück. Das Oxydationsprodukt des Brenzkatachins kann nicht vom Ag wegdiffundieren, weil es bei der Gerbung der umgebenden Gelatine festgelegt wird. Nachdem Homolka 1907 mit indigoiden Leukobasen auch blaue Bilder entwickeln konnte, lag es nahe an eine Ausnutzung für die Vielfarbenphotographie zu denken. — Da die Farbauswahl aber doch beschränkt blieb, griff R. Fischer 1909 auf ältere Versuche zurück, weniger farbig ausgeprägte Oxydationsprodukte durch chemische Umwandlung in farbigere zu verwandeln. Besonders die des p-Phenylendiamins eigneten sich dazu. Es gelang ihm ein Verfahren, bei welchem drei getrennte Aufnahmen je eine der Grundfarben lieferte.

Erstrebenswert blieb es jedoch, wie bei der Autochromplatte mit einer einzigen Aufnahme auszukommen. Mindestens drei Emulsionsschichten mit je einem der Farbstoffbildner mußten übereinandergelegt werden. Und dieses verlangte natürlich das Nichtdiffundieren. Das Verfahren der Agfa besteht darin, in eine Komponente mit einer reaktionsfähigen Methylgruppe oder einer phenolischen Hydroxylgruppe gewisse spezifische Reste derart einzuführen, daß ein langgestreckter kettenförmiger Aufbau entsteht. Wie die Diffusion hierbei viel mehr gehindert ist als bei einem mehr kugelförmigen vom gleichen Molekulargewicht, macht Schneider an einem Modell verständlich: „Durch die Maschen mehrerer übereinandergestellter Siebe werden runde Steine ohne weiteres hindurchfallen. Besitzen diese Steine jedoch eine langgestreckte Form, so werden sie selbst bei kleinerem Durchmesser nach kurzem Weg schon auf einem der Siebe liegen bleiben.“

[Die Wahl von Steinen im Gleichnis zeigt, daß Schneider starre Fadenmoleküle meint. Von der geschmeidigen Fadenform des Lezithins sagte Bechhold, sie schlängelte sich leichter durch die Poren. Ref.] — Die diffusionsfähigen Farbstoffkomponenten lassen sich aber nicht nur so aufbauen, daß eine diffusionsverhindernde Gruppe in die Farbstoffkomponente eingeführt wird, sondern es lassen sich auch die Farbstoffkomponente selbst zu einem riesenförmigen Kettenmolekül zusammenkondensieren.

Liesegang † (Bad Homburg)

e) Textilveredlung

Walter K., **Schlichten und Entschlichten.** (Melliands Textilber. 25, 306, 1944.)

Das Schlichten soll dem Faden die Reißfestigkeit, Elastizität und Oberflächenglätte geben, deren er bei der starken Reib- und Scheuerbeanspruchung beim Verweben bedarf. Vom stuhlfertigen Gewebe muß die Schlichte entfernt werden, weil sie die Weiterveredlung stört. Es werden verwandt: Stärke, Pektine, tierische Leime zum Verkleben und Versteifen, Fette und Öle im emulgierten oder sulfonierten Zustand als Weichmacher oder Glättungsmittel. Da die Kunstfasern besondere Ansprüche stellten, sind Zelluloseabkömmlinge (Tylose, Hertol usw.) und vollsynthetische Stoffe auf Kunststoffgrundlage hinzugekommen. Für die Kunstfasern gilt nicht wie für die Naturfasern der Satz, daß der dicke Auftrag besser sei. Man muß ihn dosieren. Auch auf die Fadenstärken und Kettichten muß man die Mischungen einstellen.

Zum Entschlichten der Stärke werden verschiedene Diastasen angewandt. Die Stärke muß vorher in Wasser von mindestens 65° C gequollen sein. Bei der Verwendung von Netzmitteln ist zu bedenken, daß sie das Ferment außer Tätigkeit setzen können.

Liesegang † (Bad Homburg)

f) Gerberei

Brintzinger, H., und B. Hesse-Heidenheim-Brenz, **Über Koordinationsverbindungen der Äthanolamine und Äthyl-Äthanolamine sowie die Gerbwirkung von Äthanolamin-Chromkomplexen.** (Z. anorg. allg. Chem. 252, 293, 1944.)

Von den zahlreichen neuhergestellten Aminen besitzen die mehrkernigen Diäthanolamine und Triäthanolamine als Chromkomplexe die Fähigkeit, Gelatinefolien zu härten und Blöße in Leder überzuführen. Dieses Leder zeigt allerdings eine beträchtliche Hitzeschrumpfung. Sowohl die gehärtete Gelatine als auch das Leder haben die blaue Farbe der Äthanolamin-Komplexe, die sich auch nach längerer Zeit oder durch Erwärmen nicht ändert. Auch auf Kaseinwollen erfolgt eine — allerdings schwächere — Einwirkung. Eine ausschließliche Anwendung dieser Gerbstoffe ist wegen der fehlenden Kochgare bedeutungslos. Die Einwirkung auf andere Eigenschaften des Leders bedarf noch einer Untersuchung.

Liesegang † (Bad Homburg)

g) Kautschukchemie

Seifriz, W., **Die Koagulation von Latex.** (Science 102, 378, 1945.)

Vertreten und durch Bestimmungen der isoelektrischen Punkte, durch mikrurgische Ergebnisse usw. gestützt wird die Auffassung, daß die untersuchten Latexprodukte von 8 Pflanzen der Gattungen *Cryptostegia*, *Ficus*, *Hevea*, *Manihot*, *Fun-*

tumia und *Landolphia* aus **Eiweißkugeln** bestehen, welche von einer **Kohlenwasserstoffverbindung** (Fett?) eingeschlossen werden, die sich bei mikrurgischen Streckversuchen elastisch dehnen, ohne dabei auf die Eiweißkugeln besonders einzuwirken, aber die Koagulation nachhaltig beeinflussen.

Pfeiffer (Bremen).

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen

Haller-Basel, **Welcher strukturelle Aufbau der Gespinnstfasern wird den Vorgängen während der Veredlung am besten gerecht?** (Melliand Textilber. 25, 270 (1944.))

Auch hier wird von der Ambronn'schen Einlagerung von Ag oder Au durch Doppelersetzung ein Aufschluß über den Aufbau der Baumwollfaser erwartet. Wie auch bei vielen Farbstoffen, handelt es sich nur um eine äußere Anlagerung, wie sie bei Indigo-Sol wegen der Größe der Teilchen verständlich ist. Aber nach der Behandlung mit AgNO₃ und einem Reduktionsmittel findet man Ag-Kristallite auch im Zellumen, während die Zellwand ungefärbt ist, obgleich sie von beiden Reagenzien durchdrungen werden mußte. Das ist nach Haller „auffallend und nicht ohne weiteres verständlich“. [Das wird die Erscheinung jedoch, wenn man mit einer Schutzkolloidwirkung der Membransubstanz auf die zuerst übersättigte Ag-Lösung rechnet. So lagert sich metallisches Ag auch in den Hohlräumen ab, die durch vorangegangenen Frost in einer Gelatinegallerte entstanden waren. Die Abwesenheit von Schutzkolloid an diesen Stellen ermöglicht diese Art von Lateralsekretion. Ref.] Aus der Form dieser inneren Ag-Ablagerungen hat Frey-Wyssling Schlüsse gezogen auf die Weite und Form der Interzellularräume. [Dabei wird gewöhnlich nicht beachtet, daß die Räume durch Sprengwirkung der wachsenden Kristallite erweitert werden können. Ref.]

Viele substantive Farbstoffe sind polydispers. Deshalb ist der Querschnitt nach Behandlung mit Diaminblau 3 R umrahmt mit dem kolloiden Blau, während die Zellwand von den Höherdispersen korinthrot ist. Auch Primulin enthält einen dialysablen Anteil.

Das Bleichen mit NaOH schafft durch Herauslösung der Nichtzellulosestoffe einen Gewichtsverlust von mehr als 4 Proz. Statt der danach zu erwartenden Verminderung der Reißfestigkeit der Baumwollfaser findet man jedoch gewöhnlich eine Erhöhung. Das spricht gegen die Auffassung des Faserbaus von Frey-Wyssling. Nägeli nahm dagegen einen dichteren Zusammentritt der Mizellen an.

Das grundlegende Patent von Tootal-Broadhurst zur Erzeugung von Knitterfreiheit nahm an, daß das Kunstharz sich im Lumen der Faser ablagere und sie so versteift. Aber die Untersuchung von Querschnitten knitterfest gemachter Baumwolle ergab nur Harzanlagerung an die Außenwand, nicht ins Lumen.

Liesegang † (Bad Homburg)

Klauditz, W., und G. Stegmann, **Über die morphologische bedingte Verschiedenheit der Reaktionsfähigkeit technischer Buchen-Sulfitzellulose bei der Xanthogenierung.** (Cellulosechem. 22, 20, 1944.)

Die Besonderheit der Zellwände bei der Markstrahlzellulose schafft eine größere Reaktionsfähigkeit bei der Xanthogenierung gegenüber der

Sklerenchymfaserzellulose. Die Trägheit der letzteren kann die Filtration bei der Herstellung der Kunstseiden-Viskose erschweren.

Liesegang † (Bad Homburg)

k) *Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben*

Götte, E.-Dessau, **Zusammenhänge zwischen Konstitution der Netzmittel und ihrer Wirksamkeit.** (Chemie 57, 67, 1944.)

Außer einer vollständigen Klassifizierung der Seifen werden Erläuterungen gegeben, welche Seifenklassen zur Lieferung von Netzmitteln besonders geeignet sind. Das Netzvermögen erreicht in seiner Abhängigkeit vom Lösungszustand innerhalb der homologen Reihen einen optimalen Wert bei einem bestimmten Verhältnis des hydrophoben zum hydrophilen Teil im Molekül. Aber auch durch Elektrolyte kann der Lösungszustand und somit auch das Netzvermögen wesentlich beeinflusst werden. Durch den Einbau einer zweiten wasserlöslichmachenden Gruppe in das Netzmittelmolekül wird die Wirksamkeit stark vermindert oder ganz aufgehoben. Eine starke Erhöhung des Netzvermögens findet statt durch Verzweigungen der Kohlenstoffkette im hydrophoben Teil oder durch eine mittelständige wasserlöslich machende Gruppe. Nachdem beide Maßnahmen die Löslichkeit der Produkte stark erhöhen, aber auf das Netzvermögen eine entgegengesetzte Wirkung besitzen, kann nicht die Löslichkeit, sondern nur die verschiedene Orientierung der oberflächenaktiven Mittel in der Grenzfläche neben dem Lösungszustand in erster Linie bestimmend dafür sein, ob ein wirkliches Netzmittel vorliegt oder nicht.

Liesegang † (Bad Homburg)

Seeger, A., **Ersparnisse bei der Kondensatentölung mit Aktivkohle.** (Arch. Wärmewirtsch. 1942, 41.)

Aktivkohle nimmt bei 5 mg Öl/Liter 15 Proz. ihres Gewichts an Öl auf, ehe das ablaufende Wasser mehr als 1 mg/Liter Restöl enthält. Bei Beladung mit 20 Proz. Öl tritt Wasser mit 2 mg/Liter Öl auf. Ein Doppelfilter wird empfohlen. Der obere Vorfilter wird nach einiger Zeit durch den unteren Feinfilter ersetzt und letzterer durch einen frischen. Koks hat sich als Filterstoff nicht bewährt.

Liesegang † (Bad Homburg)

q) *Kunststoffe*

Nitzmann, H., und H. Hadern-Bern, **Die Umsetzung des Kaseins mit Formaldehyd. V.** (Helv. chim. Acta 27, 299, 1944.)

Auch die vorhergehenden Abschnitte wiesen darauf hin (ebenso wie die Ausführungen von Gustavson u. a.), daß Formaldehyd die Quellungsverminderung des Kaseins in Wasser und das Unlöslichwerden in verdünnter NaOH-, starker Harnstoff- oder Kalziumrhodanidlösung durch Bildung von Methylenbrücken herbeigeführt. Der bisher fehlende experimentelle Beweis hierfür wird hier erbracht.

Bei pH 5 bis 6 und Zimmertemperatur treten in erster Linie die freien ϵ -Aminogruppen des Lysins in Reaktion. Sie verbinden sich mit dem Formaldehyd im Verhältnis 1:1. In äquivalentem Maß wird Wasser abgespalten. Daneben reagieren in diesem schwach sauren Gebiet noch andere Gruppen im Kasein, wahrscheinlich Peptidgruppen. Dieses ist aber wenigstens in der Kälte mit keiner Kondensation verbunden.

Liesegang † (Bad Homburg)

Houwink, R.-Wassenaar-Holland, **Über die Einwanderungsgeschwindigkeit von Fremdionen in Kunststoffen.** (Kunststoffe 34, 25, 1944.)

Hinsichtlich ihres elektrischen Leitvermögens lassen sich zwei Kunststoffarten unterscheiden, solche mit starker Eigenleitfähigkeit, wie Perbunan und stark mit Ruß gefüllte Kautschuke, und solche, die infolge der Wanderung von Ionen an inneren Grenzflächen leiten, wie das Polyvinylchlorid und die Phenolharze. Bei ihnen tritt bei Anlegung eines elektrischen Feldes eine erhöhte Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen auf, da nun die zur Überwindung des Diffusionspotentials notwendige Energie zur Verfügung steht. Die ebenfalls beobachtete Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit bei Dauerversuchen wird durch die Klümpchenbildung des einwandernden Metalles im Material verursacht. Das Bestehen einer Eigenleitfähigkeit von organischen Kunststoffen wird vom Autor angezweifelt.

Orthmann (Berlin)

Lepsius, R.-Berlin, **Systematik der Kunststoffe: Chemische Klassifizierung makromolekularer Ketten.** (Kunststoffe 34, 11, 1944.)

Die Kunststoffe werden in die folgenden vier Hauptgruppen unterteilt:

1. Die nur aus Kohlenstoff bestehenden.
2. Die auch aus Sauerstoff bestehenden.
3. Die auch aus Stickstoff bestehenden.
4. Die auch aus Schwefel bestehenden.

Jede dieser Gruppen wird in Kunst- und Naturstoffe unterteilt und weiterhin die chemische Bezeichnung und der Handelsname angegeben. In Nebenspalten ist zusammengestellt, ob der Stoff härter ist oder nicht, vernetzt oder gradkettig, ob Polymerisat oder Kondensat.

Orthmann (Berlin)

Hofmeier, H., DIN E 53893. **Prüfungen organischer Kunststoffe in Wärme und Kälteschränken. Temperaturstufen.** (Kunststoffe 34, 15, 1944.)

Folgende Prüftemperaturen werden vorgeschlagen: -80° , -60° , -40° , -20° , -5° (0°), 5° , 20° , 30° , 50° , 70° , 90° , (100°), 105° , 120° , 150° , 180° , 200° , 220° , 250° . 0° und 100° werden nicht empfohlen, da man bei diesen beiden Temperaturen nie ganz sicher ist, ob oberhalb oder unterhalb der Gefrier- oder Siedetemperatur des Wassers gearbeitet hat und außerdem die Siedetemperatur stark Luftdruckabhängig ist.

Orthmann (Berlin)

Greulich **Die Einwirkung von Lösungsmitteln und Tränklacken auf Kunstharzlackdrähte.** (Kunststoffe 34, 51, 1944.)

Mit Hilfe der Bleistiftprobe wird festgestellt, wie sich Kunstharz und Öllackdrähte gegenüber Lösungsmitteln und Öllacken verhalten. Im einzelnen wurden folgende Lösungsmittel untersucht: Benzin, Transformatoröl, Methanol, Äthanol, Benzol und die Lacke O 3006, Ce-Lack, W-Lack RL 143, St-Lack 7704, GaM 8098 und Phenolharzlack. Es zeigt sich, daß die Kunstharzlacke den Öllacken im allgemeinen an Beständigkeit überlegen sind, was darauf zurückzuführen sein mag, daß sie im Ausgangszustand härter sind. Durch Tempern auf 110° – 120° ist eine wesentlich erhöhte Resistenz erzielbar.

Orthmann (Berlin)

Thum, A., und H. Siegwart-Darmstadt, **Tiefziehversuche zur Ermittlung der Warmverformbarkeit von Plexiglas M 33.** (Kunststofftechnik 13, 72, 1944.)

Die Versuche wurden mit der Universalprüfmaschine der Bauart Mohr und Federhaff durchgeführt, die nicht nur die erzielten Tiefungsbeträge, sondern auch die hierzu erforderlichen Kräfte zu messen gestattet. Zur genauen Temperaturkonstanz wurden die Messungen in einem Paraffinölbad durchgeführt, da diese Substanz Plexiglas nicht angreift. Zunächst zeigte es sich, daß die Tiefziehbarkeit von der Schnelligkeit des Vorschubes abhängt. Sie nimmt mit steigender Geschwindigkeit zu, um dann von 45 mm/Min. an konstant zu werden. Die prozentuale Tiefziehbarkeit, d.h. die auf die Plattenstärke 1 bezogene, nimmt mit steigender Plattendicke ab, während sich hingegen die Bruchbelastbarkeit entgegengesetzt verhält. Das Maximum der Tiefziehbarkeit wird bei 110° C erreicht, danach, bei höheren Temperaturen, fällt der Wert wieder ab. In einer Anzahl von Bildern werden die bei den verschiedensten Temperaturen auftretenden Bruchformen gezeigt. Orthmann (Berlin)

Kern, W., und H. Kämmerer-Freiburg, **Chemische Molekülgrößenbestimmung bei Polystyrolen.** (Kunststofftechnik 13, 77, 1944.)

Bei der Polymerisation von Styrol mit Brombenzoylperoxyd in Toluol bei 50° C wurden 4 Bromatome in jedes Makromolekül eingebaut, die durch bis zu 25 Umfällungen nicht beseitigt werden konnten. Das mit ihrer Hilfe berechnete Molekulargewicht stimmt mit dem osmotrisch und viskosimetrisch bestimmten überein. Das Vorhandensein der 4 Bromatome je Makromolekül läßt folgende 2 Deutungen zu, zwischen denen noch nicht entschieden werden konnte: 1. Die Polystyrole sind lineare Makromoleküle, an jedem Molekelende ist eine vollständige Katalysatormolekel eingebaut. 2. Die Polystyrole sind verzweigt, an jedem Kettenende befindet sich eine Brombenzoylendgruppe mit einem Bromatom. Orthmann (Berlin)

Jellinek, H.H.G., **Über den Abbau langkettiger Moleküle.** (Trans. Faraday Soc. 40, 266, 1944.)

Bei der Untersuchung des thermischen Abbaus von Polystyrol stellen sich folgende Abweichungen von der Theorie heraus.

1. Der Abbau hört bei einer gewissen Kettenlänge auf oder verlangsamt sich beträchtlich.

2. Die Kurve der Molekulargewichtsverteilung ist enger als die Theorie voraussagt.

3. Die Menge des erzeugten Monomeren ist 10³mal größer als erwartet.

Die Arbeit behandelt vor allem die ersten zwei Punkte. Die Beendigung des Abbaus läßt sich durch die Annahme einer Anzahl schwacher über die Molekel verteilter Stellen erklären. Sind diese zerissen, so findet kein weiterer Abbau mehr statt. Dies erklärt auch das enge Maximum der Verteilungskurve. Für die Verteilung der Prädissoziationsstellen bestehen drei Möglichkeiten:

1. Die schwachen Stellen sind zufällig verteilt und jede Kette hat im Durchschnitt die gleiche Anzahl.

Die theoretische Behandlung ergibt, daß dieser Stoff die gleiche Kurve wie einer ohne solche Stellen aufweist.

2. Die schwachen Stellen sind willkürlich über die Kette verteilt, jede Kette hat die gleiche Anzahl.

Dies wird nachstehend besprochen.

3. Jede Kette hat die gleiche Anzahl und sie sind regelmäßig verteilt.

Dieser Fall ist bereits von G.V. Schulz ausführlich behandelt worden.

Zu 2. Auf Grund von Wahrscheinlichkeitsrechnungen lassen sich die oben erwähnten Abweichungen von der Theorie klar deuten. Hierbei wird nur die Annahme gemacht, daß die experimentellen Bedingungen so gewählt sind, daß keine anderen als die schwachen Bindungen zerreißen können. Bei der rechnerischen Durchführung eines theoretischen Abbaus einer Molekel von 1000 Einheiten mit 5 schwachen Stellen ergibt sich, daß der Abbau bis zu 286 Einheiten geht, um dann aufzuhören. Da jedoch die Bedingungen praktisch nie so liegen, daß nur die Prädissoziationsstellen angegriffen werden, muß man das ebenfalls rechnerisch berücksichtigen und erhält dann eine Funktion, die den experimentellen Ergebnissen vollkommen entspricht. Orthmann (Berlin)

Wick, G., und A. Kittler, **Die Herstellung von Formteilen aus tablettierte Igelit PCU.** (Kunststoffe 34, 155, 1944.)

Die spanlose Verarbeitung des Igelits (Polyvinylchlorids) durch Pressen in 160° C heißen Formen stellt sich durch die lange Anheizzeit der Formen zu teuer. Beim Schlagpreßverfahren wird die tablettierte Masse auf 180° vorgewärmt und in der kalten Presse mit einem Druck bis zu 400 kg/cm² rasch verformt. Nach einer kurzen, von der Wandstärke der Form abhängenden Abkühlzeit (meist 1—2 Min.) kann der Körper entformt werden. Es wird also gegenüber dem bisher üblichen Verfahren die Aufheizzeit der Presse gespart. In einigen Bildern werden verschiedene auf diese Weise hergestellte Teile gezeigt. Orthmann (Berlin)

Schuhman, H., **Zur Frage der Neuordnung der Typisierung der Preßstoffe.** (Kunststoffe 34, 158, 1944.)

Die erste Typisierung der Kunststoffe beruhte auf einer Klassifizierung ihrer für die Kabelisolierung wichtigsten Eigenschaften, der Biegefestigkeit und Wärmebeständigkeit. Zur vollständigen Erfassung ihres mechanischen Verhaltens reichen diese beiden Kenngrößen nicht aus, es wurden daher weiterhin die Glutbeständigkeit, Kerbschlagzähigkeit und der elektrische Oberflächenwiderstand in den Kreis der zu betrachtenden Eigenschaften gezogen. Will man das preßtechnische Verhalten eines Kunststoffes charakterisieren, so reichen diese Angaben dazu nicht aus. Stoffe gleicher Zahlenwerte können sich in der Verarbeitung unterschiedlich verhalten. Erschwerend kommt hinzu, daß diese Werte an Normalprüfstäben gewonnen werden, die eine von fertigen Erzeugnissen nie erreichte Wandstärke aufweisen. Der Verfasser fordert daher eine Typisierung, welche die Kunstharze in ihren physikalischen und preßtechnischen Eigenschaften so kennzeichnet, daß es möglich ist, Kunstharze verschiedener Hersteller untereinander ohne Änderung der Güte des fertigen Erzeugnisses auszutauschen. Orthmann (Berlin)

Mitarbeiter dieses Heftes:

Dr. J. L. v. Eichborn, geb. 27. 4. 1907 in Breslau — Dr. J. Endell, Braunschweig — Dr. L. Flaschner, geb. 30. 11. 1915 in Kriebethal/Sa. — Dr. E. Gruner, geb. 9. 9. 1898 in Crimitschau/Sa. — Dr. G. Haase, geb. 23. 7. 1918 in Gelsenkirchen — Dr. phil. habil. H. Jebben-Marwedel, geb. 25. 10. 1899 in Hamburg — Prof. Dr. W. Kast, geb. 8. 2. 1898 in Halle/Saale — Dr. Dr. R. E. Liesegang † — Doz. Dr. F. Horst Müller, geb. 1. 4. 1907 in Leipzig — Dr. A. Münster, geb. 5. 1. 1912 in Oberursel/Ts. — Dr. H. J. Orthmann, geb. 23. 6. 1918 in Düsseldorf — Dr. H. H. Pfeiffer, geb. 10. 1. 1896 in Bremen — Dr. H. Schwan, geb. 7. 8. 1915 in Aachen — Priv. Doz. Dr. H. Thiele, geb. 30. 8. 1902 in Berlin — Dr. E. Winkler, geb. 15. 6. 1915 in Neustadt/Oberschlesien.

Soweit die Lagerbestände noch ausreichen, kann sofort geliefert werden:

Technische Fortschrittsberichte

Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen · Band 48

Entfärbungs- und Klärmittel

Von Dr. W. R. Aehnelt — Frankfurt a. M.

XII/250 Seiten mit 39 Abb. geb. DM 14,-, brosch. DM 13,-

Aus dem Inhalt: I. Allgemeiner Teil — II. Spezieller Teil: Einteilung der Entfärbungs- und Klärmittel — Herstellung der Entfärbungs- und Klärmittel — Kennzeichnung der Entfärbungs- und Klärmittel — Anwendung der Entfärbungs- und Klärmittel — Abtrennung der Entfärbungs- und Klärmittel — Methoden zur Beurteilung des Effektes und Bewertung von Klär- und Entfärbungsmitteln — III. Sondergebiete der Anwendung — IV. Wiederbelebung von Adsorptionsmitteln.

Technische Fortschrittsberichte

Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen · Band 49

Adsorption von Gasen und Dämpfen

Von Dr. K. Bratzler — Frankfurt a. M.

VIII/218 Seiten mit 97 Abb. geb. DM 14,-, brosch. 13,-

Aus dem Inhalt: Allgemeiner Teil — I. Die theoretischen Grundlagen der Adsorption — Spezieller Teil — II. Herstellung und Untersuchung speziell für die Gas- und Dämpfe-adsorptionstechnik geeigneter Adsorptionsmittel — III. Die Adsorption im Laboratorium — IV. Die Adsorption in der Technik.

Wissenschaftliche Forschungsberichte

Naturwissenschaftliche Reihe · Band 9

Kolloide in der Technik

Von R. E. Liesegang †

2., völlig neu bearbeitete Auflage,

VIII/123 Seiten · Preis gebunden DM 4,70

Aus dem Inhalt: Leim und Gelatine — Leder — Kunststoffe — Zellstoff und Papier — Textil-Industrie — Anstrich-Technik — Bitumen zu Straßenbau — Schmiermittel — Reinigungsmittel — Glas, Keramik — Metalle — Photographie — Nahrungsmittel-Technik

Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig

Auslieferung für die Westzonen: Dr. Dietrich Steinkopff · Verlag Frankfurt am Main

Anfangs 1949 erscheint

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von

Dr.-Ing. Werner Matz, Frankfurt am Main-Höchst

Etwa XVI und 360 Seiten, mit 114 Abbildungen

Aus dem Inhalt:

I. Allgemeine Grundlagen: Betrachtungsweisen und Darstellungsarten — Zustände und Eigenschaften der Stoffe — Der erste Hauptsatz und die Energie — Der zweite Hauptsatz und die Entropie — Der Gleichgewichtszustand — Das allgemeine Ähnlichkeitsprinzip beim Wärme- und Stoffaustausch — **II. Der Wärme- und Stoffaustausch im Gegensatz zwischen zwei Phasen** — Das harmonische Poldreieck — Der Wärmeaustauscher — Wärmeaustausch durch Blasen — Anheiz- und Abkühlvorgänge bei Gefäßen — Der Stoffaustausch im Gegenstrom — Ähnlichkeit zwischen Reibung, Wärme- und Stoffaustausch — **III. Wärme- und Stoffaustausch zwischen Dampf- und Flüssigkeit bei einheitlichen Stoffen** — Verdampfungsvorgang — Dampf-Luftgemische — **IV. Wärme- und Stoffaustausch bei der Destillation** — Darstellungsweise der Gemischzusammensetzung — Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit — Die Wärme- und Stoffbewegung bei der Destillation — **V. Wärme- und Stoffaustausch bei der Adsorption** — Allgemeines über Adsorption — Die theoretischen Grundlagen — Die industrielle Ausnutzung der Adsorption — **VI. Wärme- und Stoffaustausch bei der Absorption** — Allgemeines über Absorption — Die theoretischen Grundlagen der Absorption — Die industrielle Ausnutzung der Absorption — **VII. Wärme- und Stoffaustausch bei der Extraktion** — Allgemeine Begriffe und Vergleich mit der Destillation — Theoretische Grundlagen — Die industrielle Anwendung der Extraktion — **Anhang** — Thermodynamische Kreisprozesse in vektoranalytischer Behandlung — Vektoranalytische Grundlagen — Die mechanischen und thermodynamischen Kreisprozesse — **Schrifttum** — **Sachregister.**

Das Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem Ingenieur, dem Chemieingenieur, dem Betriebschemiker und dem Apparatebauer die zum Verständnis des Wärme- und Stoffaustausches erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen vermitteln

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

Kolloid-Fibel für Mediziner

Von R. E. Liesegang†

3., völlig neubearbeitete Auflage, 32 Seiten

Preis: broschiert DM 1,—

Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig

Auslieferung für die Westzonen:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Frankfurt am Main

Soeben erschien:

Anweisungen zum physikalischen Anfänger-Praktikum

von Professor Dr. M. Czerny, Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Frankfurt a. M. unter Mitarbeit von Dr. H. Müser, Wiss. Assistent am Physikalischen Institut der Univ. Frankfurt a. M.

VIII. / 114 Seiten, 63 Abbildungen, broschiert DM 8,—

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Frankfurt am Main